

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-235254  
(P2000-235254A)

(43)公開日 平成12年8月29日(2000.8.29)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3 2 H 0 2 5
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/027	5 0 2	G 0 3 F 7/027	5 0 2 2 H 1 1 4
7/028		7/028	
7/11		7/11	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 33 頁)			

(21)出願番号 特願平11-36377

(22)出願日 平成11年2月15日(1999.2.15)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 曾呂利 忠弘

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フイルム株式会社内

(72)発明者 大島 康仁

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フイルム株式会社内

(74)代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 平版印刷版用原版およびそれを用いた平版印刷版の製版方法

(57)【要約】

【課題】 高い密着性と優れた汚れ性を併せ持ち、かつ高pHの現像液を用いる必要のない平版印刷版用原版およびそれを用いた平版印刷版の製版方法を提供することである。

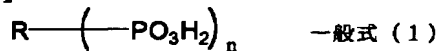
【解決手段】 親水性表面を有する支持体上に、炭素数6以上の有機基を有するリン酸系化合物を含有する中間層および付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物と光重合開始剤とを含有する光重合性感光層をもうけてなる平版印刷版用原版であり、該平版印刷版用原版を画像様に露光後、pH12以下の現像液で現像することを特徴とする平版印刷版の製版方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水性表面を有する支持体上に、炭素数6以上の有機基を有するリン酸系化合物を含有する中間層および付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物と光重合開始剤とを含有する光重合性感光層をもうけてなる平版印刷版用原版。

【請求項2】 前記リン酸系化合物が、下記一般式(1)で表されるリン酸系化合物であることを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版用原版。

## 【化1】



(式中、nは2以上の整数をあらわし、Rは芳香族環およびヘテロ芳香族環構造のうちの少なくともいずれかを有するn価の有機基をあらわす)

【請求項3】 親水性表面を有する支持体上に、炭素数6以上の有機基を有するリン酸系化合物を含有する中間層および付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物と光重合開始剤とを含有する光重合性感光層をもうけてなる平版印刷版用原版を画像様に露光後、pH1.2以下の現像液で現像することを特徴とする平版印刷版の製版方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は平版印刷版用原版およびそれを用いた平版印刷版の製版方法に関し、特にレーザ光による描画に適した平版印刷版用原版およびそれを用いた平版印刷版の製版方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、平版印刷版用原版としては親水性支持体上に親油性の感光性樹脂層を設けた構成を有するPS版が広く用いられ、その製版方法として、通常は、リスフィルムを介してマスク露光(面露光)後、非画像部を溶解除去することにより所望の印刷版を得ていた。近年、画像情報をコンピュータを用いて電子的に処理、蓄積、出力する、デジタル化技術が広く普及してきている。そして、その様なデジタル化技術に対応した新しい画像出力方式が種々実用されるようになってきた。その結果レーザ光のような指向性の高い光をデジタル化された画像情報に従って走査し、リスフィルムを介す事無く、直接印刷版を製造するコンピュータトウプレート(CTP)技術が切望されており、これに適応した印刷版用原版を得ることが重要な技術課題となっている。

【0003】このような走査露光可能な平版印刷版用原版を得る方式の一つとして、従来より、親水性支持体上にもうける親油性感光性樹脂層(以下、感光層という)として、感光スピードに優れた光重合系組成物を設け、さらに酸素遮断性の保護層をもうけた構成が提案され、既に上市されている。該構成の原版は、現像処理が簡便

であり、さらに解像度、着肉性、耐刷性に優れるといった望ましい刷版、印刷性能を有する。しかしながら従来のこうした高感度光重合型印刷版は、画像部と支持体との密着性が十分でないため、使用条件にもよるが、大部分の印刷を行う際に、画像部の欠落、細りを生じるといった問題を有していた。

【0004】光重合型印刷版の密着性を改良する方法として、例えば、特公昭50-7481号に感光層に感光性のジアゾ化合物を添加したり、ジアゾ化合物を含有する中間層をもうける方法が、開示されているが、ジアゾ化合物の光反応性が低いため、非常に高感度を要求されるレーザ露光用印刷版には適用できない。別の方法として、支持体表面粗さを粗くする事による密着向上も可能であるが、この方法では、非画像部の汚れ性が著しく低下してしまう。別の方法として、特開平7-159983号には重合性基を含有するゾルゲル中間層が、特開平9-269593号にはこれにさらにフェノール性化合物やリン酸化合物を添加したゾルゲル中間層が開示されている。これらは、確かに良好な密着性をあたえるが、現像条件等によってはなお、非画像部の汚れを生じるといった問題があった。この様に、レーザ露光用の光重合型印刷版では、画像部に十分な密着を付与すると、非画像部の汚れ性が悪化する。このため、現像液として、シリケートを含有するものが専ら用いられてきた。現像時に、非画像部にシリケートを結合させ、親水性を向上させるのである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような現像液はシリケート析出防止のため、pH12.5以上の高pHが必要であった。現像液のpHが高いと、作業安全上好ましく無い上、現像条件によって、非画像部の親水性が変動するため、安定した非画像部の汚れ性が発現できない事が問題であった。したがって本発明の目的は、高い密着性と優れた汚れ性を併せ持ち、かつ高pHの現像液を用いる必要のない平版印刷版用原版およびそれを用いた平版印刷版の製版方法を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、親水性表面を有する支持体上に、炭素数6以上の有機基を有するリン酸系化合物を含有する中間層および付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物と光重合開始剤とを含有する光重合性感光層からなる平版印刷版用原版を用いる事で上記目的が達成される事を見いだした。この様な原版を、特にpH1.2以下の低pH現像液で現像処理した場合には密着性/汚れ性の非常に優れた印刷版が得られる。

【0007】本発明の平版印刷版用原版の特徴の一つは支持体としてあらかじめ親水性表面を有するものを用いる事にある。従来、このような親水性表面を有する支持体を

用いると、汚れ性は確かに良くなるが密着性が著しく低くなるという問題があった。これに対し、本発明では、炭素数6以上の有機基を有するリン酸系化合物を密着改良中間層として用いることで、密着性が向上する事を見いだした。有機リン酸系化合物はホスホノ基（ $-PO_3H_2$ ）が金属や金属酸化物等の無機物と強く結合的相互作用を有することから、無機表面の改質や、無機/有機界面の接着性改良の目的で広く使用されており、平版印刷版用支持体の表面（感光層/支持体界面）改質法としても一般的だが、本発明では、炭素数が6以上の相対的に疎水的なリン酸化合物が感光層との密着性向上に好適であることを見いだした。この様な、リン酸系化合物を含有する密着改良中間層を用いた場合には、特開平7-159983号の重合性基を含有するゾルゲル系等、他の密着改良層に比較して、より良好な汚れ性が得られる。これは、酸性基であるホスホノ基が、現像過程で、速やかに解離し、支持体との結合的相互作用を失う、および/または、高い親水性を発現する事によると考えられる。即ち、リン酸系化合物は、現像により、非画像部から少なくとも部分的に除去される、および/または、表面に親水性を付与するものと推定される。

【0008】本発明のもう一つの特徴は、上記の中間層を有する原版をpH12以下の比較的アルカリ性の弱い現像液で現像することにある。この様な処理により製造した平版印刷版は、従来用いられてきた、より高pHの現像液で処理した場合に比較して著しく耐刷性に優れる事を見いだしたものである。即ち、本発明は、親水性支持体/特定のリン酸系中間層/低pH現像処理の組み合わせにより、密着性と汚れ性が両立するという事を発見し完成されたものである。

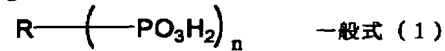
【0009】従来は、例えば、特開平7-159983号や、特開平10-260536号にみられる様に、密着改良層には何らかの反応性基が必要と考えられてきた。本発明者らは、低pH現像液処理系では、驚くべき事に、中間層がそのような特別な反応性基を有せずとも、十分な密着性が得られることを発見した。本発明の中間層の機能は、単に、少なくとも相対的に疎水的な性質を親水化された表面（感光層/支持体界面）に付与しているにすぎないと推察される。それでも従来技術を上回る密着が得られるのは、低pH処理系が、高pH処理系に比較して、感光層内部、支持体/感光層界面への、現像過程での、液浸透による構造破壊を起こしにくいことによるものと解釈する事ができる。もちろん、中間層にさらに反応性基を導入し、密着性をさらに高める事も可能であるが、その場合には、感材の保存安定性等に問題が生じる場合があるので注意を要する。

【0010】本発明の中間層に使用されるリン酸系化合物に望まれる特性は、「中間層状態ではより疎水性が高いこと」と「アルカリ現像時にはより親水性が高いこと」とであると考えられる。本発明者らは、さらに、この

ような観点から種々のリン酸系化合物を詳しく調べ、下記一般式（1）であらわされる化合物群が特に優れる事を見いだした。

【0011】

【化2】



【0012】（式中、nは2以上の整数をあらわし、Rは置換されていても良い芳香族環およびヘテロ芳香族環構造のうちの少なくともいずれかを有するn価の有機基をあらわす）

Rに芳香環を含むことで、高い疎水性の発現が可能である。また、2個以上のホスホノ基を有することは、現像前後での疎水性/親水性の変化を増大させる。

【0013】一般式（1）の化合物を含有する中間層は、もちろん、低pH現像との組み合わせにおいて、優れた密着性/汚れ性を発現するが、より一般的な処理系の中でも、他のリン酸系中間層に比較した場合、明らかに優れた結果をあたえる。また、本発明に於ける、以上の効果は、光重合層のバインダーポリマーとして、酸価が0.4以上1.6meq/g以下、望ましくは、0.6以上1.3meq/g以下のものを用いた場合に特に顕著である。ここで、バインダーの酸価とは、バインダーポリマー1g中に含まれる酸性基の等量数であり、酸/塩基滴定により求める事ができる。酸価が高すぎると、画像部の強度が低下し、低すぎると現像性が劣化し、非画像部の汚れ性を悪化させる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

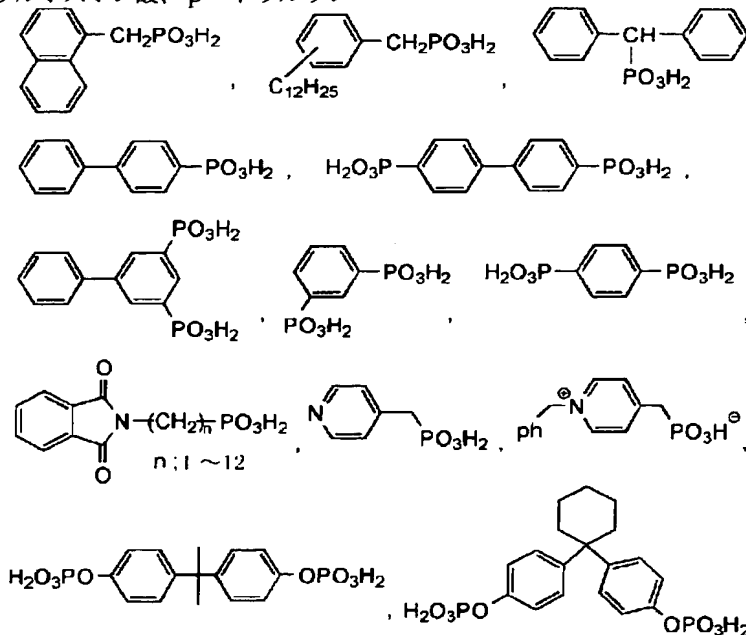
「（A）中間層」最初に、本発明の平版印刷版用原版の特徴部分である中間層について説明する。本発明の中間層は炭素数6以上の有機基を有するリン酸系化合物を含有する。本発明に用いられる有機リン酸系化合物は、

（a） $R^3-(PO(OH)_2)_n$ で表される置換または無置換の脂肪族化合物または芳香族化合物（nは1または2）および（b） $R^3-(PO(OH)(R^4))_n$ で表わされる置換または無置換の脂肪族化合物または芳香族化合物（nは1以上の整数、 $R^3$ 、 $R^4$ は炭素数が6以上の有機基であって、置換または無置換のアルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アリール基、アシル基、アシロキシ基であり、nが2のとき $R^3$ はアルキレン基またはアリーレン基を表し、n=1のとき、置換基としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリーロキシ基、ビニル基、ヒドロキシシル基、カルボキシシル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲンから選ばれた少なくとも1種が挙げられる）からなる化合物群から選ばれた少なくとも1種の化合物である。

【0015】アリーロキシ基としては、フェノキシ基、

p-クロロフェノキシ基、p-メチルフェノキシ基、ピリジニル基、アリール基としては、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-クロロフェニル基、アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基、アシロキシ基としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ピバロイルオキシ基などが挙げられる。(a)及び(b)の化合物は、塩の形で用いてもよい。塩としては、カリウム、ナトリウム、リチウム等のアルカリ金属塩の他に、カルシウム、コバルト、鉄、ニッケル、マンガン、マグネシウム、バリウム、銅などの塩が挙げられる。

【0016】以下に具体例を示す。式(a)の化合物の例としては、フェニルホスホン酸、フェニルリン酸、ナフチルホスホン酸、ナフチルリン酸、p-ニトロフェニルホスホン酸、p-ニトロフェニルリン酸、p-メトキシフェニルホスホン酸、p-メトキシフェニルリン酸、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸、p-ヒドロキシフェニルリン酸、p-トリルホスホン酸、p-トリルリン\*



【0019】式(2)の化合物としては、フェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、ジメチルホスフィン酸、p-ニトロフェニルホスフィン酸、p-メトキシフェニルホスフィン酸、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸、p-トリルホスフィン酸、p-アセチルフェニルホスフィン酸、ビスニトロフェニルリン酸、リン酸ジオクチル、リン酸ジイソプロピル、リン酸ジブチルエステル、リン酸ジメチルエステル、リン酸ジエチルエステル、リン酸ジ-2-エチルヘキシルエステル、リン酸ジフェニルエステル、メチルホ

\*酸、p-アセチルフェニルホスホン酸、p-アセチルフェニルリン酸、p-シアノフェニルホスホン酸、p-シアノフェニルリン酸、m-クロルフェニルホスホン酸、m-クロルフェニルリン酸、2-フェニルエチルホスホン酸、アミノヘキシルリン酸、1,6-ジホスホノヘキサン、1,7-ジホスホノヘプタン、1,8-ジホスホノオクタン、1,9-ジホスホノノナン、1,10-ジホスホノデカン、1,11-ジホスホノウンデカン、1,12-ジホスホノウンデカン、o-フェニレンジホスホン酸、m-フェニレンジホスホン酸、p-フェニレンジホスホン酸、4,4'-ビフェニレンジホスホン酸、o-キシリレンジホスホン酸、p-キシリレンジホスホン酸等が挙げられる。

【0017】さらに、以下の様なものも好適である。ペンシルホスホン酸、ニトロペンシルホスホン酸、

【0018】

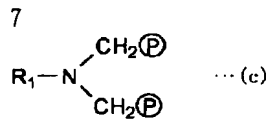
【化3】

スフィン酸、エチルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、2-カルボキシエチルホスフィン酸、2-フェニルエチルホスフィン酸、2-ヒドロキシエチルホスフィン酸、2-メトキシエチルホスフィン酸、2-アセチルエチルホスフィン酸などが挙げられる。

【0020】更に、本発明の有機リン酸系化合物として次の式(c)で表される化合物も使用することができる。

【0021】

【化4】



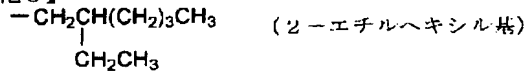
P:  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  又は  $-\text{OPO}_3\text{H}_2$  又はその塩

R<sub>1</sub>: 置換基を有していてもよい有機残基

【0022】以下に具体例を示す。但し本発明の範囲は、これらに限定されるものではない。又具体例の2 E Hは

【0023】

【化5】

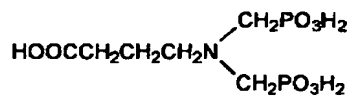


【0024】nOctは  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$  (n-オクチル基)を表す。

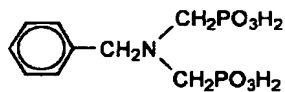
【0025】

【化6】

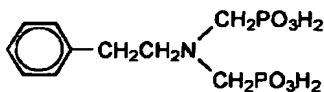
1.



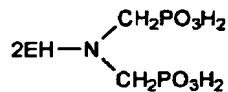
2.



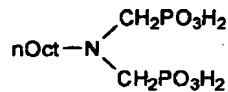
3.



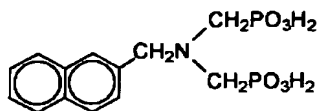
4.



5.



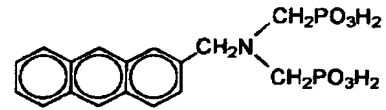
6.



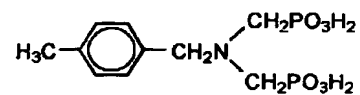
【0026】

【化7】

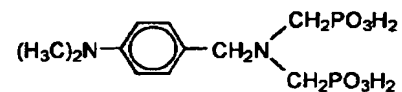
7.



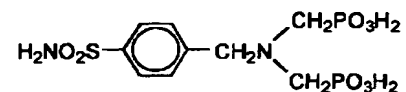
8.



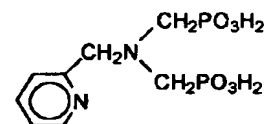
9.



10.



11.



【0027】

【化8】

40

(6)

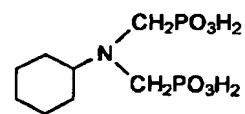
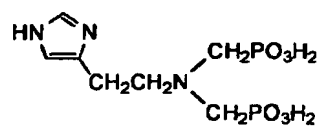
特開 2000-235254

9

10

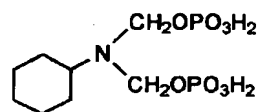
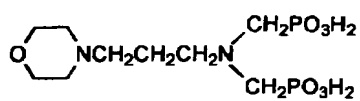
12.

17.



13.

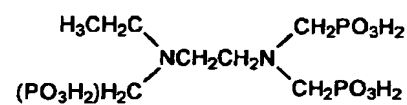
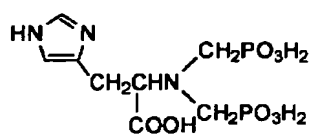
18.



10

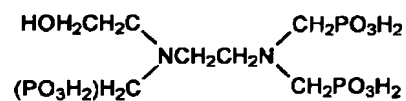
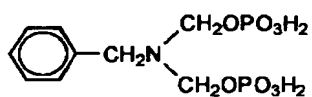
14.

19.



15.

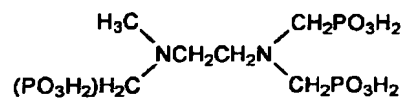
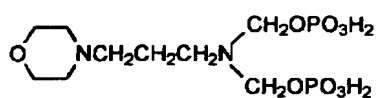
20.



20

16.

21.

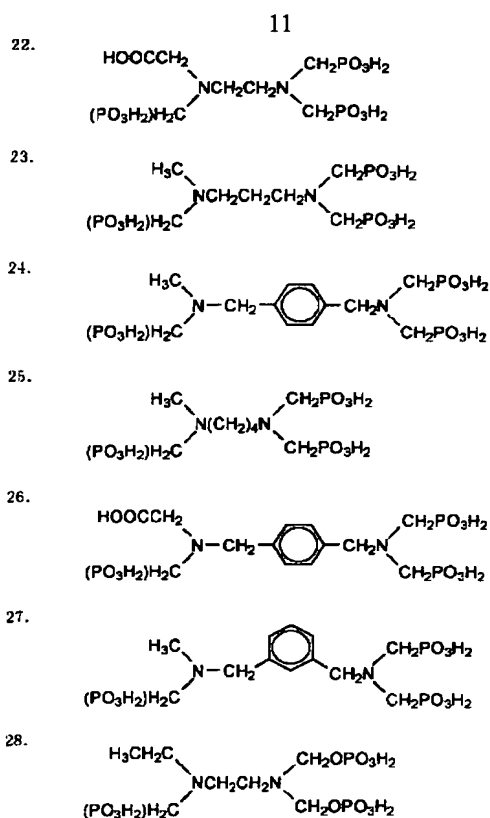


【0028】

【化9】

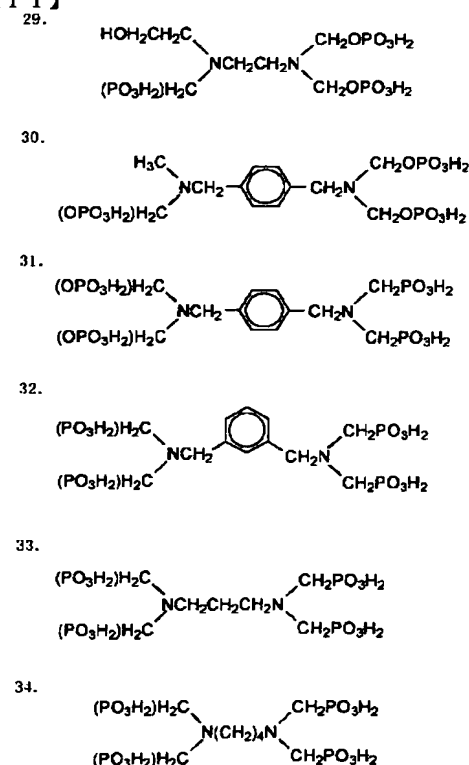
【0029】

30 【化10】



【0030】

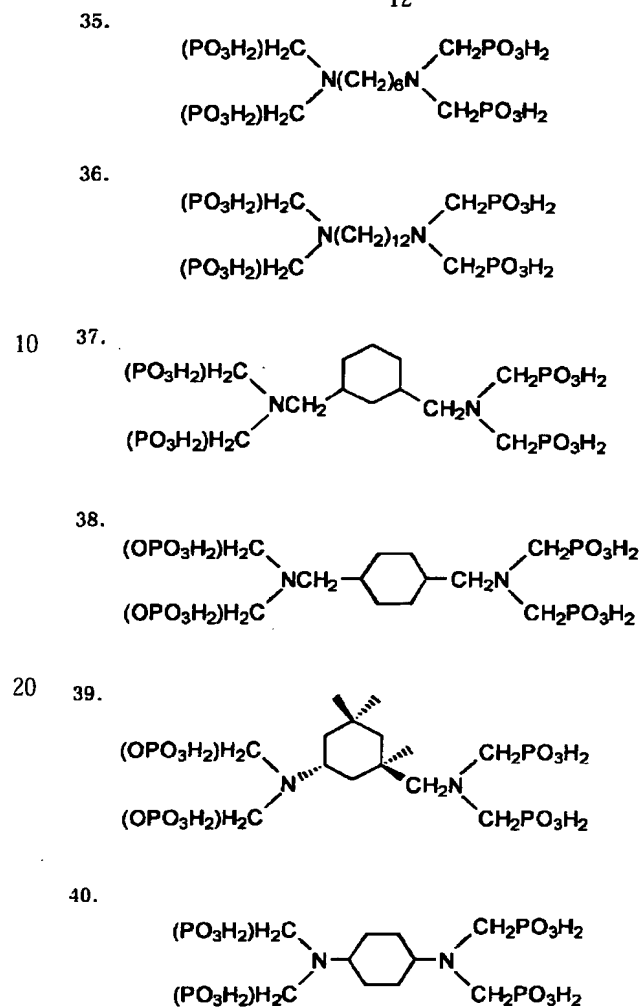
【化11】



【0031】

【化12】

12



30

【0032】

【化13】

40

(8)

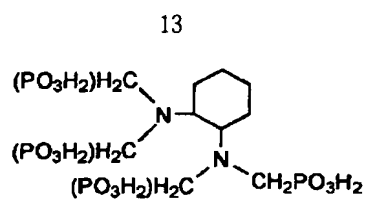
特開 2000-235254

14

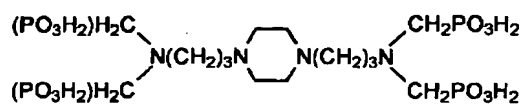
【0033】

【化14】

41.

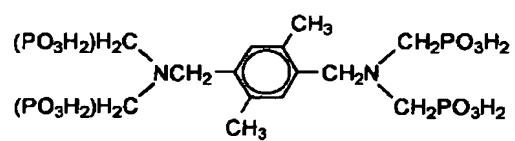


42.

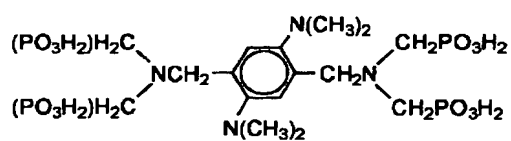


10

43.

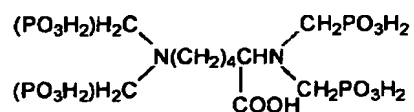


44.

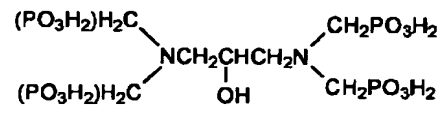


20

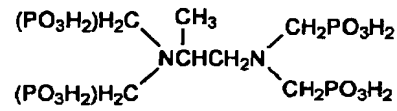
45.



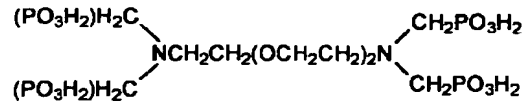


15  
46.

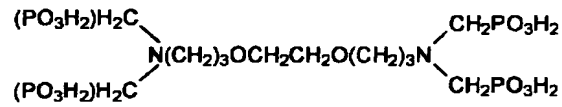
47.



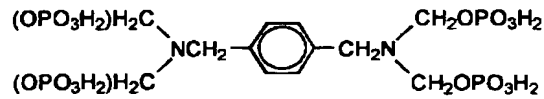
48.



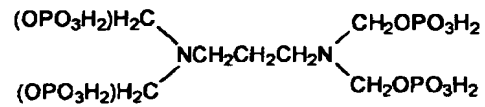
49.



50.



51.

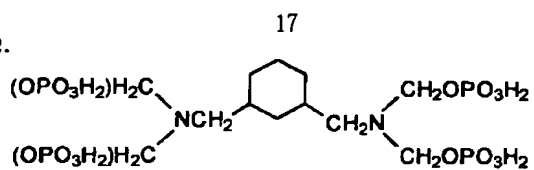


(10)

特開 2000-235254

18

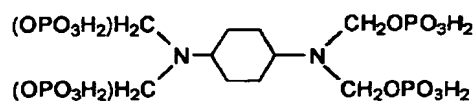
52.



【0035】

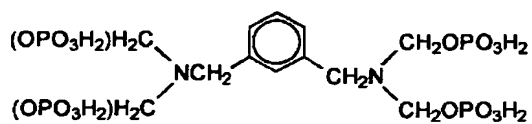
【化16】

53.

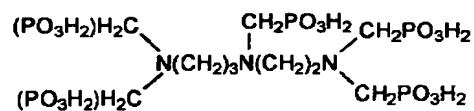


10

54.

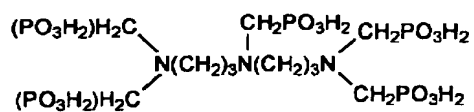


55.

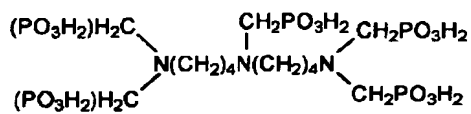


20

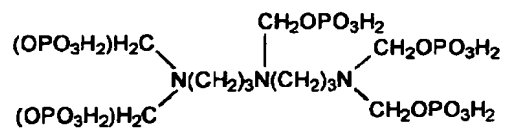
56.



57.



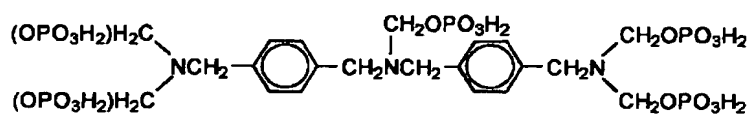
30



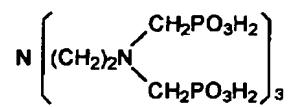
【化 1 7】

21  
63.

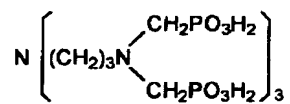
22



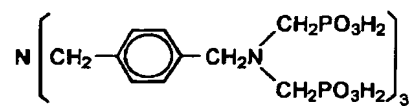
64.



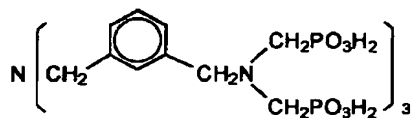
65.



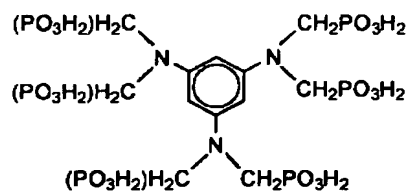
66.



67.



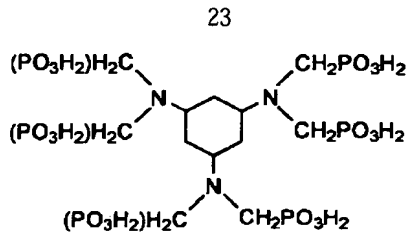
68.



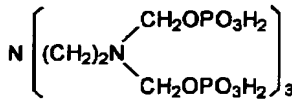
【0037】

【化18】

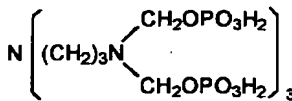
69.



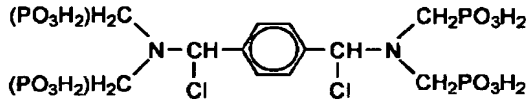
70.



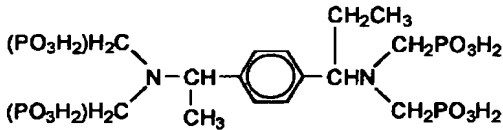
71.



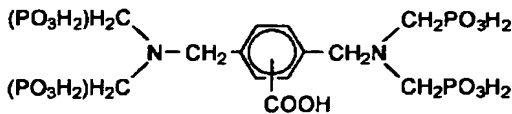
72.



73.



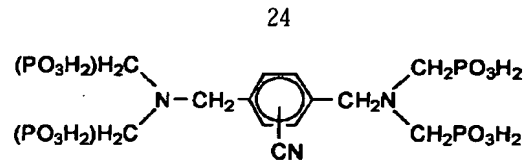
74.



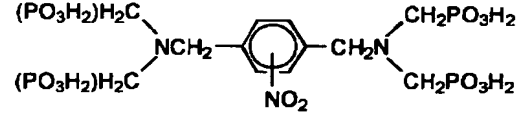
【0038】

【化19】

\* 75.

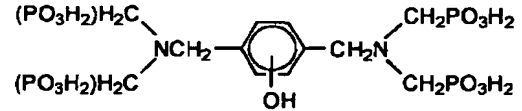


76.

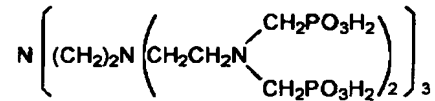


10

77.

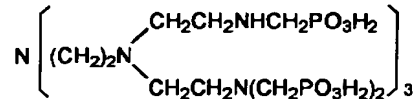


78.



20

79.



30

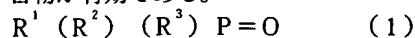
\*

【0039】本発明の有機リン酸系化合物は、SYNTHESIS 81-96 (1976)、「実験化学講座19」(丸善1957年刊)記載のシッフ塩基へのホスホン酸の付加反応、アルコールとオルトリン酸の脱水縮合反応及びアルコールとオキシ塩化リンの縮合反応等により合成することができる。また、ハロゲン化物と亜リン酸類とのArbuzov反応も有効である。

40

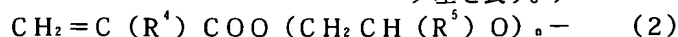
【0040】また、本発明のリン酸系化合物の必須要件ではないが、特に高い密着効果を得る目的で、エチレン性不飽和結合(例えばアクリロイル、メタクリロイル基や、アリル基、スチレン構造、ビニルエーテル構造やアセチレン構造等)を含む化合物を用いることもできる。この様な化合物としては例えば、下記のようなものが市販されており、使用しやすい。

【0041】たとえば、下記一般式(1)で表される化合物が有効である。



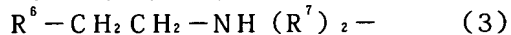
〔(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>の少なくとも1つは下記一般式

(2)で表される付加重合性反応基を表し、他はビニル基、OH基、アルコキシ基又は下記一般式(3)のアミノ基を表す。)



(R<sup>4</sup>は、H又はCH<sub>3</sub>を表す。R<sup>5</sup>は、H、CH<sub>3</sub>又はC 50 H<sub>2</sub>Xを表す。Xは、ハロゲン原子(例えば、F、C

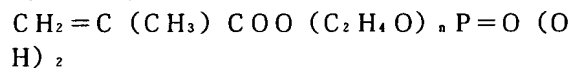
1、Br、I)を表す。nは、0～50を表す。)



( $R^6$ は、H、OH、 $C_{1-6}$  アルキル基、アクリロイル基又はメタクリロイル基を表す。 $R^7$ は、H又は $C_{1-6}$  アルキル基を表す。))で表される付加重合可能なエチレン性二重結合を有するリン化合物であるが、 $R^1 \sim R^4$ の具体例としては、OH、 $CH_3O$ 、 $C_2H_5O$ 、 $HOC_2H_4$ 、 $O$ 、 $n-C_3H_7O$ 、 $i-C_3H_7O$ 、 $HOC_3H_6O$ 、 $n-C_4H_9O$ 、 $i-C_4H_9O$ 、 $sec-C_4H_9O$ 、 $t-C_4H_9O$ 、フェノキシ、 $C_8H_{17}O$ 、 $CH_2=C(CH_3)COO(C_2H_4O)_n$ 、 $CH_2=CHCOO(C_2H_4O)_n$ 、 $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH(CH_2C_1)O$ 、 $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2CH(C_1)O)_n$ 、 $CH_2=CHCOO(CH_2CH(CH_3)O)_n$ 、 $ONH_3C_2H_4OH$ 、 $ONH(C_2H_5)_2C_2H_4OCOC(CH_3)=CH_2$ 、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基等を挙げることができる。しかしながらこれらに限定されるものではない。

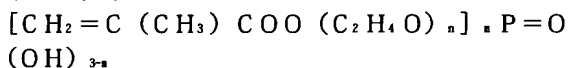
【0042】具体的には、下記の化合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

〔化合物A〕



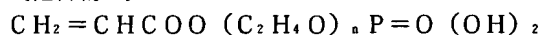
n=1;ユニケミカル(株);ホスマーM、  
日本化薬(株);カヤマーPM-1、  
共栄社油脂(株);ライトエステルP-M、  
新中村化学(株);NKエステルSA、  
n=2;ユニケミカル(株);ホスマーPE2、  
n=4~5;ユニケミカル(株);ホスマーPE、  
n=8;ユニケミカル(株);ホスマーPE8

〔化合物B〕



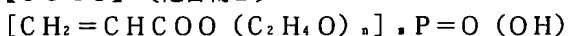
n=1、m=1と2の混合物;大八化学(株);MR-200

〔化合物C〕



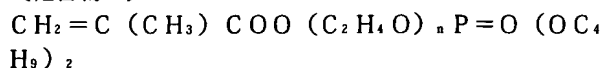
n=1;ユニケミカル(株);ホスマーA、  
共栄社油脂(株);ライトエステルP-A

【0043】〔化合物D〕



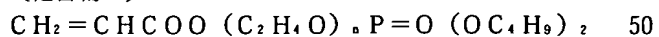
n=1、m=1と2の混合物;大八化学(株);AR-200

〔化合物E〕



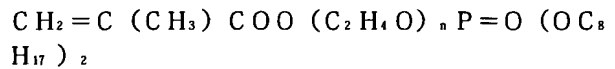
n=1;大八化学(株);MR-204

〔化合物F〕



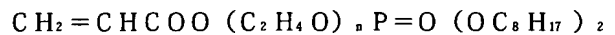
n=1;大八化学(株);AR-204

〔化合物G〕



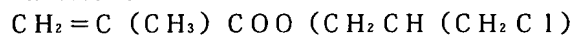
n=1;大八化学(株);MR-208

〔化合物H〕



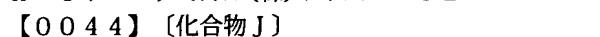
n=1;大八化学(株);AR-208

〔化合物I〕



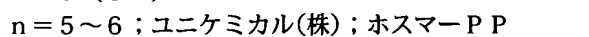
n=1;ユニケミカル(株);ホスマーCL

【0044】〔化合物J〕



n=5~6;ユニケミカル(株);ホスマーPP

〔化合物K〕



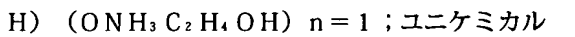
n=5~6;ユニケミカル(株);ホスマーPP

〔化合物L〕



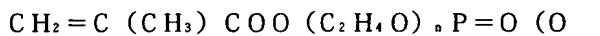
n=1;ユニケミカル(株);ホスマーMH

〔化合物M〕



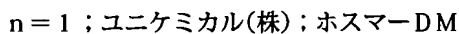
n=1;ユニケミカル(株);ホスマーMH

〔化合物N〕



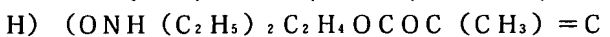
n=1;ユニケミカル(株);ホスマーDM

〔化合物O〕



n=1;ユニケミカル(株);ホスマーDE

〔化合物P〕



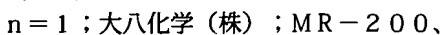
n=1;ユニケミカル(株);ホスマーDE

〔化合物Q〕



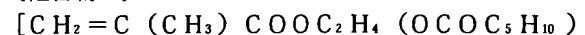
n=1;ユニケミカル(株);ホスマーDE

〔化合物R〕



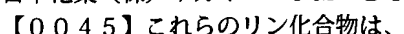
n=1;ユニケミカル(株);ホスマーDE

〔化合物S〕



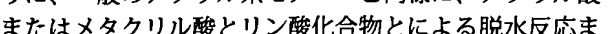
n=1;ユニケミカル(株);ホスマーDE

〔化合物T〕



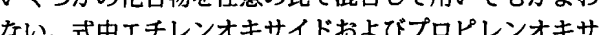
n=1;ユニケミカル(株);ホスマーDE

〔化合物U〕



n=1;ユニケミカル(株);ホスマーDE

〔化合物V〕



n=1;ユニケミカル(株);ホスマーDE

〔化合物W〕



n=1;ユニケミカル(株);ホスマーDE

〔化合物X〕



n=1;ユニケミカル(株);ホスマーDE

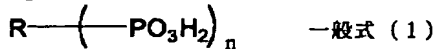
【0045】これらのリン化合物は、「実験化学講座」や「紫外線硬化システム」加藤清視著等に記載されるように、一般のアクリル系モノマーと同様に、アクリル酸またはメタクリル酸とリン酸化合物とによる脱水反応またはエステル交換により合成する。また、リン化合物はいくつかの化合物を任意の比で混合して用いてもかまわない。式中エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイドの鎖長nの数は、合成上n数が大きくなるにつれて

純品を合成する事が困難であり、前後の混合物となる。具体的な数としては、 $n=0$ 、 $1$ 、 $2$ 、約 $4\sim5$ 、約 $5\sim6$ 、約 $7\sim9$ 、約 $14$ 、約 $23$ 、約 $40$ 、約 $50$ であるが、これらに限定されるものではない。

【0046】以上、述べたリン酸系化合物群の内、下記構造を有するものをもちいることにより、画像部の密着性と非画像部の汚れ性のバランスが一段と優れた平版印刷版を得ることができる。

【0047】

【化20】



【0048】(式中、 $n$ は2以上の整数をあらわし、 $R$ は置換されていても良い芳香族環およびヘテロ芳香族環構造のうちの少なくともいずれかを有する $n$ 価の有機基をあらわす)

【0049】これらの化合物は2種以上併用してもよい。これらの中で特に好ましい化合物としては、フェニルホスホン酸、フェニルリン酸、ナフチルホスホン酸、ナフチルリン酸、フェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸が挙げられる。本発明における有機層は、次のような方法で設けることができる。すなわち、水又はメタノール、エタノールなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の化合物を溶解させた溶液を塗布、乾燥して有機層を設ける方法と、水又はメタノール、エタノールなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に、上記の化合物を溶解させた溶液に、上述の親水化処理と施したアルミニウム板を浸漬して化合物を吸着させ、しかる後、水などによって、洗浄、乾燥して有機層を設ける方法である。前者の方法では、上記のような化合物を $0.005\sim10$ 重量%の濃度で溶解した塗布液を種々の方法で塗布できる。例えばバーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布等のいずれの方法を用いてもよい。また、本発明の化合物を溶解した溶液に浸漬後、水などによって洗浄する方法では、溶液の濃度は $0.01\sim20$ 重量%、好ましくは $0.05\sim5$ 重量%であり、浸漬温度は $20^\circ\text{C}\sim90^\circ\text{C}$ 、好ましくは $25^\circ\text{C}\sim50^\circ\text{C}$ であり、浸漬時間は、 $0.1$ 秒 $\sim 20$ 分、好ましくは $2$ 秒 $\sim 1$ 分である。

【0050】有機層の乾燥後の被覆量は、 $2\text{mg}/\text{m}^2\sim 200\text{mg}/\text{m}^2$ が適当であり、好ましくは $5\text{mg}/\text{m}^2\sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ である。上記の被覆量が $2\text{mg}/\text{m}^2$ より少ないと充分な耐刷性能が得られない。また、 $200\text{mg}/\text{m}^2$ より多くても、充分な耐刷性能が得られない。本発明の有機層を設ける際に使用する溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウム等の塩基性物質や、塩酸、リン酸、スルホン酸、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 等の酸性物質により $\text{pH}$ を調節し、 $\text{pH}1\sim12$ の範囲で使用することもできる。特開平7-314937や特開平5-278362号に記載される中間層の酸性条件での塗設や、シリケートをあら

かじめ酸処理しておくことで密着性を一層高める事ができる。また、感光性平版印刷版の調子再現性改良のため、黄色染料を添加することもできる。

【0051】また本発明の有機層には公知の例えばカルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアゴム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、グリシンや $\beta$ -アラニンなどのアミノ酸類、トリエタノールアミンの塩酸塩等のヒドロキシル基を有するアミンの塩酸塩等を混合させることができる。本発明の中間層は、先述のリン酸系化合物を少なくとも $20$ 重量%含むことが望ましく、より好ましくは $50$ 重量%以上、最も好ましくは $80$ 重量%である。中間層は、特開平9-34104や特開平10-260536号に記載される様な他の成分(バインダーポリマーや光重合性化合物、光開始剤)との混合物であっても良い。

【0052】次に、本発明の平版印刷版用原版のその他の部分について説明する。

「(B)支持体」支持体としては、従来公知の、平版印刷版に使用される親水性支持体を限定無く使用することができる。使用される支持体は寸法的に安定な板状物であることが好ましく、例えば、紙、プラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネートされた紙、金属板(例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等)、プラスチックフィルム(例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙若しくはプラスチックフィルム等が含まれ、これらの表面にたいし、必要に応じ親水性の付与や、強度向上、等の目的で適切な公知の物理的、化学的処理を施しても良い。

【0053】特に、好ましい支持体としては、紙、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板があげられ、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であり、必要に応じた表面処理により親水性や強度にすぐれた表面を提供できるアルミニウム板は特に好ましい。また、特公昭48-18327号に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートも好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネート又は蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は高々 $10$ 重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全

に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm~0.6mm程度、好ましくは0.15mm~0.4mm、特に好ましくは0.2mm~0.3mmである。

【0054】また金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体場合には、粗面化(砂目立て)処理、あるいは陽極酸化処理などの表面処理がなされていることが好ましい。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、プラスト研磨法、バフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸、硝酸等の電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。また、アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するために、例えば、界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液等による脱脂処理が行われる。陽極酸化処理は、例えば、リン酸、クロム酸、硫酸、硼酸等の無機酸、もしくは蔞酸、スルファミン酸等の有機酸またはそれらの塩の水溶液または非水溶液の単独または二種以上を組み合わせた電解液中でアルミニウム板を陽極として電流を流すことにより実施される。さらに、特公昭46-27481号、特開昭52-58602号、特開昭52-30503号に開示されているような電解グレインを施した支持体と、上記陽極酸化処理を組合せた表面処理も有用である。また、特開昭56-28893号に開示されているような機械的粗面化、化学的エッチング、電解グレイン、陽極酸化処理を順に行ったものも好適である。

【0055】「(C) 親水化処理」基板表面の親水化処理としては、広く公知の方法が適用できる。特に好ましい処理としては、シリケートまたはポリビニルホスホン酸等による親水化処理が施される。皮膜はSi、またはP元素量として2~40mg/m<sup>2</sup>、より好ましくは4~30mg/m<sup>2</sup>で形成される。塗布量はケイ光X線分析法により測定できる。上記の親水化処理は、アルカリ金属ケイ酸塩、またはポリビニルホスホン酸が1~30重量%、好ましくは2~15重量%であり、25℃のpHが10~13である水溶液中に、陽極酸化皮膜が形成されたアルミニウム基板を、例えば15~80℃で0.5~120秒浸漬する。

【0056】本発明に用いられるアルカリ金属ケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸

リチウムなどが使用される。アルカリ金属ケイ酸塩水溶液のpHを高くするために使用される水酸化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどがある。なお、上記の処理液にアルカリ土類金属塩もしくは第IVB族金属塩を配合してもよい。アルカリ土類金属塩としては、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウムのような硝酸塩や、硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、ホウ酸塩などの水溶性の塩が挙げられる。第IVB族金属塩としては、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、シュウ酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムなどを挙げるができる。

【0057】アルカリ土類金属塩もしくは、第IVB族金属塩は単独又は2以上組み合わせて使用することができる。これらの金属塩の好ましい範囲は0.01~10重量%であり、更に好ましい範囲は0.05~5.0重量%である。また、米国特許第3,658,662号明細書に記載されているようなシリケート電着も有効である。更に、特公昭46-27481号、特開昭52-58602号、特開昭52-30503号に開示されているような電解グレインを施した支持体と、上記陽極酸化処理および親水化処理を組合せた表面処理も有用である。

【0058】「(D) 光重合性感光層」本発明で用いられる光重合性感光層は、付加重合可能なエチレン性不飽和結合を含む化合物、光重合開始剤、を必須成分とし、さらに実質的に水に不要かつアルカリ水に可溶な有機高分子結合剤を含むことが望ましく、必要に応じ、着色剤、可塑剤、熱重合禁止剤等の種々の添加剤を含む。

【0059】〔(D1) 付加重合性化合物〕本発明に使用される少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物は、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いる事ができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)や、そのエステル類、アミド類があげられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシル基や、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類、エポキ



シ類との付加反応物、単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基、等の親電子性置換基を有する、不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、ハロゲン基や、トシルオキシ基、等の脱離性置換基を有する、不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用する事も可能である。

【0060】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0061】メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメ\*



（ただし、RおよびR'はHあるいはCH<sub>3</sub>を示す。）

【0067】また、特開昭51-37193号、特公平

\*チルメタン、ビスー〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【0062】イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

【0063】その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926、特公昭51-47334、特開昭57-196231記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240、特開昭59-5241、特開平2-226149記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。さらに、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

【0064】また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726記載のシクロヘキシレン構造を有するものをあげる事ができる。

【0065】また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記式（4）で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0066】

（4）

2-32293号、特公平2-16765号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-

49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417、特公昭62-39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。さらに、特開昭63-277653、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。

【0068】その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレートをあげることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号記載のビニルホスホン酸系化合物等もあげることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌 vol. 20, No. 7, 300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0069】これらの、付加重合性化合物について、どのような構造を用いるか、単独で使用するか併用するか、添加量はどうかといった、使用方法の詳細は、最終的な感材の性能設計にあわせて、任意に設定できる。例えば次のような観点から選択される。感光スピードの点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上がこのましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものが良く、さらに、異なる官能数・異なる重合性基(例えばアクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物)のものを併用することで、感光性と、強度を両方を調節する方法も有効である。大きな分子量の化合物や、疎水性の高い化合物は感光スピードや、膜強度に優れる反面、現像スピードや現像液中での析出といった点で好ましく無い場合がある。また、感光層中の他の成分(例えばバインダーポリマー、開始剤、着色剤等)との相溶性、分散性に対しても、付加重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させる事がある。また、支持体、オーバーコート層等の密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。感光層中の付加重合性化合物の配合比に関しては、多い方が感度的に有利であるが、多すぎる場合には、好ましく無い相分離が生じたり、感光層の粘着性による製造工程上の問題(例えば、感材成分の転写、粘着に由来する製造不良)や、現像液からの析出が生じる等の問題を生じうる。これらの観点

から、好ましい配合比は、多くの場合、組成物全成分に対して5~80重量%、好ましくは25~75重量%である。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。そのほか、付加重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、さらに場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施しうる。

【0070】〔(D2)光重合開始系〕光重合開始剤としては、使用する光源の波長により、特許、文献等で公知である種々の光開始剤、あるいは2種以上の光開始剤の併用系(光開始系)を適宜選択して使用することができる。450nm以上の可視光線、Arレーザー、半導体レーザーの第2高調波、SHG-YAGレーザーを光源とする場合にも、種々の光開始系が提案されており、例えば米国特許第2,850,445号に記載のある種の光還元性染料、例えばローズベンガル、エオシン、エリスロシンなど、あるいは、染料と開始剤との組み合わせによる系、例えば染料とアミンの複合開始系(特公昭44-20189号)、ヘキサアリアルビイミダゾールとラジカル発生剤と染料との併用系(特公昭45-37377号)、ヘキサアリアルビイミダゾールとp-ジアルキルアミノベンジリデンケトンの系(特公昭47-2528号、特開昭54-155292号)、環状シス- $\alpha$ -ジカルボニル化合物と染料の系(特開昭48-84183号)、環状トリアジンとメロシアニン色素の系(特開昭54-151024号)、3-ケトクマリンと活性剤の系(特開昭52-112681号、特開昭58-15503号)、ビイミダゾール、スチレン誘導体、チオール系の系(特開昭59-140203号)、

【0071】有機過酸化物と色素の系(特開昭59-1504号、特開昭59-140203号、特開昭59-189340号、特開昭62-174203号、特公昭62-1641号、米国特許第4766055号)、染料と活性ハロゲン化合物の系(特開昭63-1718105号、特開昭63-258903号、特願平2-63054号など)、染料とボレート化合物の系(特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開昭64-13140号、特開昭64-13141号、特開昭64-13142号、特開昭64-13143号、特開昭64-13144号、特開昭64-17048号、特開平1-229003号、特開平1-298348号、特開平1-138204号など)、ローダニン環を有する色素とラジカル発生剤の系(特開平2-179643号、特開平2-244050号)、チタノセンと3-ケトクマリン色素の系(特開昭63-221110号)、チタノセンとキサンテン色素さらにアミノ基あるいはウレタン基を含む付加重合可能なエチレン性不飽和化合物を組み合わせた系(特開平4-221958号、特開平4-219756号)、チタノセンと特定の

メロシアニン色素の系(特開平6-295061号)、チタノセンとベンゾピラン環を有する色素の系(特願平7-164583)等を挙げることができる。

【0072】本発明において特に好ましい光開始系は、少なくとも1種のチタノセンを含有する。本発明において光重合性開始系として用いられるチタノセン化合物は、前記した増感色素との共存下で光照射した場合、活性ラジカルを発生し得るチタノセン化合物であればいずれであってもよく、例えば、特開昭59-152396号、特開昭61-151197号、特開昭63-41483号、特開昭63-41484号、特開平2-249号、特開平2-291号、特開平3-27393号、特開平3-12403号、特開平6-41170号公報に記載されている公知の化合物を適宜に選択して用いることができる。

【0073】さらに具体的には、ジシクロペンタジエニル-Ti-ジクロライド、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル(以下「T-1」ともいう。)、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(ピル-1-イル)フェニル)チタニウム(以下「T-2」ともいう。))等を挙げることができる。

【0074】本発明のチタノセン化合物に関しても、先の増感色素と同様、さらに、感光層の特性を改良するための様々な化学修飾を行うことも可能である。例えば、増感色素や、付加重合性不飽和化合物その他のラジカル発生パートとの結合、親水性部位の導入、相溶性向上、結晶析出抑制のための置換基導入、密着性を向上させる置換基導入、ポリマー化等の方法が利用できる。これらのチタノセン化合物の使用法に関しても、先述の付加重合性化合物、増感色素同様、感材の性能設計により適宜、任意に設定できる。例えば、2種以上併用することで、感光層への相溶性を高める事ができる。チタノセン化合物の使用量は通常多い方が感光性の点で有利であり、感光層成分100重量部に対し、0.5~80重量部、好ましくは1~50重量部の範囲で用いることで十分な感光性が得られる。一方、本発明の主要な目的であ

る、黄色等、白色灯化での使用に際しては、500nm付近の光によるカブリ性の点からチタノセンの使用量は少ない事が好ましいが、本発明の増感色素との組み合わせによりチタノセンの使用量は6重量部以下、さらに1.9重量部以下、さらには1.4重量部以下にまで下げて十分な感光性を得ることができる。

【0075】〔(D3) バインダーポリマー〕本発明の好ましい実施形態である、平版印刷版への適用に際しては、感光層にさらにバインダーポリマーを使用することが好ましい。バインダーとしては線状有機高分子重合体を含有させることが好ましい。このような「線状有機高分子重合体」としては、どれを使用しても構わない。好ましくは水現像あるいは弱アルカリ水現像を可能とする水あるいは弱アルカリ水可溶性または膨潤性である線状有機高分子重合体を選択される。線状有機高分子重合体は、組成物の皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水あるいは有機溶剤現像剤としての用途に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機高分子重合体を用いると水現像が可能になる。このような線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸基を有する付加重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有する付加重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

【0076】特にこれらの中で〔ベンジル(メタ)アクリレート/〔メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体および〔アリル(メタ)アクリレート/〔メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体は、膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。また、特公平7-12004号、特公平7-120041号、特公平7-120042号、特公平8-12424号、特開昭63-287944号、特開昭63-287947号、特開平1-271741号、特願平10-116232号等に記載される、酸基を含有するウレタン系バインダーポリマーは、非常に、強度に優れるので、耐刷性・低露光適性の点で有利である。また特願平9-363195記載のアミド基を有するバインダーは、優れた現像性と膜強度とを併せ持ち好ましい。

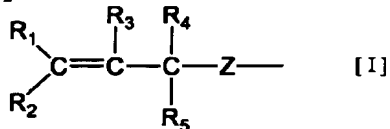
【0077】さらにこの他に水溶性線状有機高分子として、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキシド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや2, 2-ビス-(4-ヒドロキ

シフェニル)ープロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。これらの線状有機高分子重合体は全組成物中に任意な量を混和させることができる。しかし90重量%を超える場合には形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない。好ましくは30~85重量%である。また光重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と線状有機高分子重合体は、重量比で1/9~7/3の範囲とするのが好ましい。

【0078】本発明において、最も好ましいバインダーポリマーは、それ自身が架橋性基(不飽和基ともいう) およびカルボキシル基を側鎖に有し、且つ架橋性基(不飽和基ともいう)が下記一般式〔I〕

【0079】

【化21】



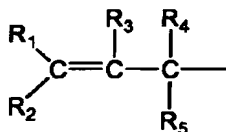
【0080】〔式中 $R_1 \sim R_5$ は水素、ハロゲン、カルボキシル、スルホ、ニトロ、シアノ、アミド、アミノやそれぞれ置換基を有していてもよいアルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルアミノ、アリールアミノ、環状アルキル、アルキルスルホニル、アリールスルホニルから選ばれた基であり、Zは酸素、硫黄、NHまたはNR(Rはアルキル基)から選ばれる〕で表わされるところに特徴がある。

【0081】更に本発明の光重合性感光層のバインダーとして用いられる、架橋性基を側鎖に有するポリマーは、米国特許第3,376,138号、第3,556,792号、第3,556,793号各明細書により公知であるが、開示されているポリマーは、ポリマーそのものが、光架橋性レジストとして使われており、本発明の光重合性組成物のバインダーとしての使用方法とは明白な相異がある。上記ポリマーの合成方法には、大別して次の2つの方法がある。

(A法)：カルボン酸、カルボン酸ハライド、カルボン酸無水物基を側鎖として有する幹ポリマーに対して、後記一般式〔I-a〕で示される化合物を高分子反応させて、

【0082】

【化22】



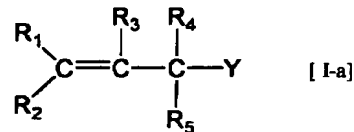
【0083】〔式中、 $R_1 \sim R_5$ は一般式〔I〕の場合と同義〕で示される架橋性基を $-COO-$ 、 $-COS-$ 、 $-CONH-$ または $-CONR-$ の各連結基を介して導

入する方法。

(B法)：前記一般式〔I〕で示される架橋性基とさらに該架橋性基よりも付加重合反応性に富んだエチレン性不飽和基とを有するモノマーを不飽和カルボン酸と共重合させて、ポリマーを得る方法。

【0084】

【化23】



【0085】〔式中、 $R_1 \sim R_5$ は一般式〔I〕の場合と同義であり、YはOH、 $-SH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR$ (Rはアルキル基)またはハロゲン原子を示す。〕

上記一般式〔I-a〕における $R_1 \sim R_5$ のアルキル基は、直鎖、分枝、または環状であってもよく、炭素数1~7のものが好ましく、これらのアルキル基には更に炭素数1~2のアルコキシ基、炭素数1~3のアルコシカルボニル基、フェニル基、ヒドロキシ基などの置換基を有していてもよく、 $R_1 \sim R_5$ のアリール基としてはフェニル基、フリル基が好ましく、これにはハロゲン基(例えばクロロ、プロモなど)、ヒドロキシ基、炭素数1~7のアルキル基、アリール基(例えばフェニル、メトキシフェニルなど)、炭素数1~7個のアルコキシ基、ニトロ基、アミノ基、N、N-ジアルキルアミノ基などの置換基を有していてもよい。 $R_1 \sim R_5$ のアルコキシ基としては炭素数1~7のものが好ましく、アリールオキシ基としてはフェニルオキシ基が好ましく、これには炭素数1~7のアルキルもしくはアルコキシ基などの置換基を有していてもよい。 $R_1 \sim R_5$ のアルキルアミノ基としては、炭素数1~15のものが好ましく、アリールアミノ基としてはフェニルアミノ基、ナフチルアミノ基が好ましい。 $R_1 \sim R_5$ のアルキルスルホニル基としては炭素数1~15のものが好ましく、アリールスルホニル基としてはフェニルスルホニル基などが好ましく、これには炭素数1~15のアルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基、アミノ基などの置換基を有していてもよい。

【0086】上記A法をさらに詳しく示すと、幹ポリマーとしてはアクリル酸又はメタアクリル酸の共重合体および当該共重合体を高分子反応により酸ハロゲン化物とした共重合体があげられる。又、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物等の共重合体があげられる。共重合するモノマーとしては、スチレンまたはそのアルキル置換誘導体、アクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アリールエステル、メタクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アリールエステル、または脂肪族ビニルエステルがあげられる。好ましくはアクリル酸またはメタアクリル酸とアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル

酸ブチル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ベンジルとの共重合体があげられる。これらの共重合体に架橋性基を導入するには一般式〔I-a〕で示される架橋性アルコール、アミン、チオール、ハロゲン化物を所定反応条件下、反応溶媒中に前述の共重合体と混合溶解し、反応触媒および重合禁止剤とを加え加熱することによって得られる。具体的にはメタクリル酸とメタクリル酸ベンジルの共重合体を例にとって以下に示す。

【0087】攪拌棒および攪拌羽根、還流冷却器および温度計を備えつけた300mlの三口フラスコ中にポリ(メタクリル酸/メタクリル酸ベンジル=27/73モル比)19.8g、反応溶媒として酢酸エチレングリコールモノメチルエーテルを40.2g、架橋性基を含有する試薬としてアリル臭素化物6.0g、触媒としてトリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド10.4gおよび重合禁止剤としてパラメトキシフェノール0.01gを加え混合溶解し、窒素雰囲気下70℃にて13時間加熱攪拌を行った。冷却後メチルエチルケトンを加え遊離する四級塩を除去する。さらにメタノールを加えて希釈し希塩酸中に注いで沈殿させる。水洗し後吸引濾過をし、真空乾燥させると得られるポリマーの収量は13.6gであった。アリル基は幹ポリマーのカルボン酸に対して35%導入された。

【0088】

【数1】

$$[\eta]_{\text{MF}}^{\text{MF}} = 0.161$$

【0089】無水マレイン酸の共重合体に該架橋性基を導入する合成例は米国特許第2,047,398号明細書に記載された方法で行なうことができ、これにより無水マレイン酸部が開環した不飽和エステル、アミド、チオエステル等が導入される。なお、無水マレイン酸共重合体への架橋性基の導入方法としては、特開昭48-82902号公報に記載の類似例があげられるが、この方法による架橋性基はマレイン酸イミドの窒素原子に結合しており、明白に前述のポリマーとは異なった化合物であり、本発明に使用される架橋性基を側鎖に有するポリマーとは区別される。

【0090】一方、B法をさらに詳しく示すと、該架橋性基を有する少なくとも2つ以上の炭素-炭素二重結合を含むモノマーは、既知合成法により該架橋性基を有するアルコール、アミン、チオールと不飽和カルボン酸、好ましくはアクリル酸またはメタクリル酸との縮合反応により合成される。この少なくとも2つ以上の不飽和基を含むモノマーを不飽和カルボン酸、好ましくはアクリル酸またはメタクリル酸と共重合させることにより該架橋性基を有する共重合体を得る。共重合するモノマーは、不飽和カルボン酸に付け加えてさらに他のモノマーが共重合されてもよく、例えばアクリル酸アルキル、メ

タクリル酸アルキル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリロニトリル等が挙げられる。

【0091】以下、メタクリル酸アリルとメタクリル酸との共重合例を示す。類似の合成法として、米国特許第2,047,398号明細書に記載の方法があげられる。攪拌棒および攪拌羽根、還流冷却器、滴下漏斗および温度計を設置した3リットルの4口フラスコに反応溶媒として1,2-ジクロロエタン1.68リットルを入れ窒素置換しながら70℃に加熱した。滴下漏斗にメタクリル酸アリル100.8g、メタクリル酸7.6gおよび重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1.68gを0.44リットルの1,2-ジクロロエタンに溶解して入れておき、2時間かけてこの混合溶液をフラスコ中に攪拌しながら滴下した。滴下終了後さらに反応温度70℃で5時間攪拌し反応を完結した。加熱終了後重合禁止剤としてパラメトキシフェノール0.04gを加え反応溶液を500mlまで濃縮し、この濃縮液を4リットルのヘキサンに加えて沈殿させ、真空乾燥後61g(収率56%)の共重合ポリマーを得た。このとき粘度は30℃のメチルエチルケトンで $[\eta] = 0.068$ であった。

【0092】前記一般式〔I-a〕で示される代表的な化合物は、アリルアルコール、2-メチルアリルアルコール、クロチルアルコール、3-クロルー2-プロペン-1-オール、3-フェニルー2-プロペン-1-オール、3-(ヒドロキシフェニル)-2-プロペン-1-オール、3-(2-ヒドロキシフェニル)-2-プロペン-1-オール、3-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-2-プロペン-1-オール、3-(3,4,5-トリヒドロキシフェニル)-2-プロペン-1-オール、3-(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)-2-プロペン-1-オール、3-(3,4-ジヒドロキシ-5-メトキシフェニル)-2-プロペン-1-オール、3-(3,5-ジメトキシ-4-ヒドロキシフェニル)-2-プロペン-1-オール、3-(2-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)-2-プロペン-1-オール、3-(4-メトキシフェニル)-2-プロペン-1-オール、3-(4-エトキシフェニル)-2-プロペン-1-オール、3-(2-メトキシフェニル)-2-プロペン-1-オール、3-(3,4-ジメトキシフェニル)-2-プロペン-1-オール、3-(3-メトキシ-4-プロポキシフェニル)-2-プロペン-1-オール、

【0093】3-(2,4,6-トリメトキシフェニル)-2-プロペン-1-オール、3-(3-メトキシ-4-ベンジルオキシフェニル)-2-プロペン-1-オール、3-1-(3'-メトキシフェニル)-4-ベンジルオキシフェニル)-2-プロペン-1-オール、

3-フェノキシ-3-フェニル-2-プロペン-1-オール、3-(3, 4, 5-トリメトキシフェニル)-2-プロペン-1-オール、3-(4-メチルフェニル)-2-プロペン-1-オール、3-フェニル-3-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-2-プロペン-1-オール、3, 3-{ジ-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)}-2-プロペン-1-オール、3-フェニル-3-(4-メチルフェニル)-2-プロペン-1-オール、3, 3-ジフェニル-2-プロペン-1-オール、3-(2-クロロフェニル)-2-プロペン-1-オール、3-(3-クロロフェニル)-2-プロペン-1-オール、3-(4-クロロフェニル)-2-プロペン-1-オール、3-(2, 4-ジクロロフェニル)-2-プロペン-1-オール、3-(2-ブロムフェニル)-2-プロペン-1-オール、3-ブロム-3-フェニル-2-プロペン-1-オール、3-クロル-3-フェニル-2-プロペン-1-オール、3-(4-ニトロフェニル)-2-プロペン-1-オール、

【0094】3-(2-ニトロフェニル)-2-プロペン-1-オール、3-(3-ニトロフェニル)-2-プロペン-1-オール、2-メチル-3-フェニル-2-プロペン-1-オール、2-メチル-3-(4-クロロフェニル)-2-プロペン-1-オール、2-メチル-3-(4-ニトロフェニル)-2-プロペン-1-オール、2-メチル-3-(4-アミノフェニル)-2-プロペン-1-オール、2-メチル-3, 3-ジフェニル-2-プロペン-1-オール、2-エチル-1, 3-ジフェニル-2-プロペン-1-オール、2-エトキシメチレン-3-フェニル-2-プロペン-1-オール、2-フェノキシ-3-フェニル-2-プロペン-1-オール、2-メチル-3-(4-メトキシフェニル)-2-プロペン-1-オール、2, 3-ジフェニル-2-プロペン-1-オール、1, 2, 3-トリフェニル-2-プロペン-1-オール、2, 3, 3-トリフェニル-2-プロペン-1-オール、2-エトキシ-3-フェニル-2-プロペン-1-オール、1, 3-ジフェニル-2-プロペン-1-オール、1-(4-メチルフェニル)-3-フェニル-2-プロペン-1-オール、1-フェニル-3-(4-メチルフェニル)-2-プロペン-1-オール、1-フェニル-3-(4-メトキシフェニル)-2-プロペン-1-オール、1-(4-メトキシフェニル)-3-フェニル-2-プロペン-1-オール、

【0095】1, 3-ジ(4-クロロフェニル)-2-プロペン-1-オール、1-(4-ブロムフェニル)-3-フェニル-2-プロペン-1-オール、1-フェニル-3-(4-ニトロフェニル)-2-プロペン-1-オール、1, 3-ジ(2-ニトロフェニル)-2-プロペン-1-オール、1-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-フェニル-2-プロペン-1-オール、1-フェニル-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-

プロペン-1-オール、1, 1-ジ(4-ジメチルアミノフェニル)-3-フェニル-2-プロペン-1-オール、1, 1, 3-トリフェニル-2-プロペン-1-オール、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-2-プロペン-1-オール、1-(4-メチルフェニル)-3-フェニル-2-プロペン-1-オール、1-(ドデシルスルホニル)-3-フェニル-2-プロペン-1-オール、1-フェニル-2-プロペン-1-オール、1, 2-ジフェニル-2-プロペン-1-オール、1-フェニル-2-メチル-2-プロペン-1-オール、1-シクロヘキシル-2-プロペン-1-オール、1-フェノキシ-2-プロペン-1-オール、2-ベンジル-2-プロペン-1-オール、1, 1-ジ(4-クロロフェニル)-2-プロペン-1-オール、1-カルボキシ-2-プロペン-1-オール、

【0096】1-カルボキシアミド-2-プロペン-1-オール、1-シアノ-2-プロペン-1-オール、1-スルホ-2-プロペン-1-オール、2-エトキシ-2-プロペン-1-オール、2-アミノ-2-プロペン-1-オール、3-(3-アミノ-4-メトキシフェニルスルホニル)-2-プロペン-1-オール、3-(4-メチルフェニルスルホニル)-2-プロペン-1-オール、3-フェニルスルホニル-2-プロペン-1-オール、3-ベンジルスルホニル-2-プロペン-1-オール、3-アニリノスルホニル-2-プロペン-1-オール、3-(4-メトキシアニリノスルホニル)-2-プロペン-1-オール、3-アニリノ-2-プロペン-1-オール、3-ナフチルアミノ-2-プロペン-1-オール、3-フェノキシ-2-プロペン-1-オール、3-(2-メチルフェニル)-2-プロペン-1-オール、3-(3-メチルフェノキシ)-2-プロペン-1-オール、3-(2, 4-ジメチルフェニル)-2-プロペン-1-オール、1-メチル-3-カルボキシ-2-プロペン-1-オール、3-カルボキシ-2-プロペン-1-オール、3-ブロム-3-カルボキシ-2-プロペン-1-オール、1-カルボキシ-3-クロル-3-メチル-2-プロペン-1-オール、1-カルボキシ-3-メチル-2-プロペン-1-オール、

【0097】1-(2-カルベトキシイソプロピル)-3-メチル-2-プロペン-1-オール、1-(1-カルベトキシプロピル)-2-プロペン-1-オール、1-(1-カルベトキシエチル)-3-メチル-2-プロペン-1-オール、1-カルベトキシ-3-クロル-3-メチル-2-プロペン-1-オール、1-カルベトキシメチレン-3-メチル-2-プロペン-1-オール、1-アミド-2, 3-ジメチル-2-プロペン-1-オール、1-シアノ-3-メチル-2-プロペン-1-オール、3-スルホ-2-プロペン-1-オール、3-ブトキシ-2-プロペン-1-オール、1-シクロヘキシル-3-(2-ヒドロキシシクロヘキシル)-2-プロ

ペン-1-オール、3-シクロベンジル-2-プロペン-1-オール、3-フリル-2-プロペン-1-オール、3-クロム-2-プロペン-1-オール、3-プロム-2-プロペン-1-オール、2-メチル-3-クロル-2-プロペン-1-オール、2-メチル-3-プロム-2-プロペン-1-オール、1-カルボイソプトキシ-3-クロル-3-メチル-2-プロペン-1-オール、2-クロル-3-フェニル-2-プロペン-1-オール(2-クロルシンナミルアルコール)、2-プロム-3-フェニル-2-プロペン-1-オール(2-プロムシンナミルアルコール)、

【0098】2-プロム-3-(4-ニトロフェニル)-2-プロペン-1-オール、2-フルオロ-3-フェニル-2-プロペン-1-オール(2-フルオロシンナミルアルコール)、2-フルオロ-3-(4-メトキシフェニル)-2-プロペン-1-オール、2-ニトロ-3-クロル-3-フェニル-2-プロペン-1-オール、2-ニトロ-3-フェニル-2-プロペン-1-オール(2-ニトロシンナミルアルコール)、2-シアノ-3-フェニル-2-プロペン-1-オール(2-シアノシンナミルアルコール)、2-クロル-2-プロペン-1-オール(2-クロルアリルアルコール)、2-プロム-2-プロペン-1-オール(2-プロムアリルアルコール)、2-カルボキシ-2-プロペン-1-オール(2-カルボキシアリルアルコール)、2-カルベトキシ-2-プロペン-1-オール(2-カルベトキシアリルアルコール)、2-スルホン酸-2-プロペン-1-オール(2-スルホン酸アリルアルコール)、2-ニトロ-2-プロペン-1-オール(2-ニトロアリルアルコール)、2-プロム-3, 3-ジフルオロ-2-プロペン-1-オール、2-クロル-3, 3-ジフルオロ-2-プロペン-1-オール、2-フルオロ-3-クロル-2-プロペン-1-オール、2, 3-ジプロム-3-カルボキシ-2-プロペン-1-オール、

【0099】2, 3-ジヨード-3-カルボキシ-2-プロペン-1-オール、2, 3-ジプロム-2-プロペン-1-オール、2-クロル-3-メチル-2-プロペン-1-オールが挙げられる。また上記具体例において、1位のアルコールをチオールやアミン、ハロゲンで置き換えた化合物も勿論使用できる。ポリマー中の架橋性基含有量の好ましい範囲はそれぞれ共重合モル比で、10~90モル%、5~60モル%、より好ましい範囲は20~70モル%、10~40モル%である。

【0100】また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この外に水酸基を有する付加重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。この他に水溶性有機高分子として、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ポリアミドや2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-

プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。これらの有機高分子重合体は全組成中に任意な量を混和させることができる。しかし90重量%を超える場合には形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない。好ましくは10~90%、より好ましくは30~80%である。また光重合可能なエチレン性不飽和化合物と有機高分子重合体は、重量比で1/9~9/1の範囲とするのが好ましい。より好ましい範囲は2/8~8/2であり、更に好ましくは3/7~7/3である。バインダーポリマーの酸価/分子量は画像強度、現像性に大きな影響を及ぼすが、本発明において好ましい領域は酸価が0.4~1.6 meq/g、分子量が1.0万~30万の範囲であり、さらには酸価0.6~1.3 meq/g、分子量が2~20万の範囲である。

【0101】「(E)その他の成分」感光層には、さらにその用途、製造方法等に適したその他の成分を適宜添加することができる。以下、好ましい添加剤に関し例示する。

#### (E1) 共増感剤

ある種の添加剤(以後、共増感剤という)を用いることで、感光層の感度をさらに向上させる事ができる。これらの作用機構は、明確ではないが、多くは次のような化学プロセスに基づくものと考えられる。即ち、先述の開始系の光吸収により開始される光反応、と、それに引き続く付加重合反応の過程で生じる様々な中間活性種(ラジカル、過氧化物、酸化剤、還元剤等)と、共増感剤が反応し、新たな活性ラジカルを生成するものと推定される。これらは、大きくは、(a)還元されて活性ラジカルを生成しうるもの、(b)酸化されて活性ラジカルを生成しうるもの、(c)活性の低いラジカルと反応し、より活性の高いラジカルに変換するか、もしくは連鎖移動剤として作用するもの、に分類できるが、個々の化合物がこれらのどれに属するかに関しては、通説がない場合も多い。

【0102】(a)還元されて活性ラジカルを生成する化合物

炭素-ハロゲン結合結合を有する化合物：還元的に炭素-ハロゲン結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には、例えば、トリハロメチル-s-トリアジン類や、トリハロメチルオキサジアゾール類等が好適に使用できる。

窒素-窒素結合を有する化合物：還元的に窒素-窒素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的にはヘキサアリアルピイミダゾール類等が好適に使用される。

酸素-酸素結合を有する化合物：還元的に酸素-酸素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には、例えば、有機過酸化物類等が好適に使用される。

オニウム化合物：還元的に炭素-ヘテロ結合や、酸素-

窒素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には例えば、ジアリールヨードニウム塩類、トリアリールスルホニウム塩類、N-アルコキシピリジニウム（アジニウム）塩類等が好適に使用される。フェロセン、鉄アレーン錯体類：還元的に活性ラジカルを生成しうる。

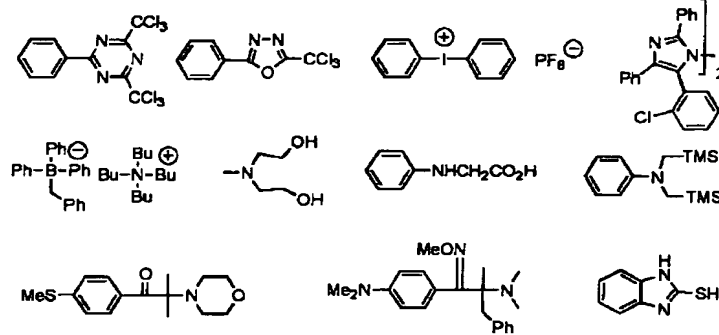
【0103】(b) 酸化されて活性ラジカルを生成する化合物

アルキルアート錯体：酸化的に炭素-ヘテロ結合が解裂し、活性ラジカルを生成すると考えられる。具体的には例えば、トリアリールアルキルボレート類が好適に使用される。

アルキルアミン化合物：酸化により窒素に隣接した炭素上のC-X結合が解裂し、活性ラジカルを生成するものと考えられる。Xとしては、水素原子、カルボキシル基、トリメチルシリル基、ベンジル基等が好適である。具体的には、例えば、エタノールアミン類、N-フェニルグリシン類、N-トリメチルシリルメチルアニリン類等があげられる。

含硫黄、含錫化合物：上述のアミン類の窒素原子を硫黄原子、錫原子に置き換えたものが、同様の作用により活性ラジカルを生成しうる。また、S-S結合を有する化合物もS-S解裂による増感が知られる。

$\alpha$ -置換メチルカルボニル化合物：酸化により、カルボ\*



【0106】これらの共増感剤に関しても、先の増感色素と同様、さらに、感光層の特性を改良するための様々な化学修飾を行うことも可能である。例えば、増感色素やチタノセン、付加重合性不飽和化合物その他のラジカル発生パートとの結合、親水性部位の導入、相溶性向上、結晶析出抑制のための置換基導入、密着性を向上させる置換基導入、ポリマー化等の方法が利用できる。これらの共増感剤は、単独でまたは2種以上併用して用いることができる。使用量はエチレン性不飽和二重結合を有する化合物100重量部に対し0.05~100重量部、好ましくは1~80重量部、さらに好ましくは3~50重量部の範囲が適当である。

【0107】(E2) 重合禁止剤

また、本発明においては以上の基本成分の他に感光性組成物の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレ

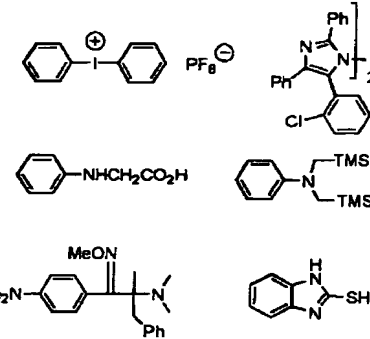
\*ニル- $\alpha$ 炭素間の結合解裂により、活性ラジカルを生成しうる。また、カルボニルをオキシムエーテルに変換したのも同様の作用を示す。具体的には、2-アルキル-1-[4-(アルキルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロノン-1類、並びに、これらと、ヒドロキシアミン類とを反応したのち、N-OHをエーテル化したオキシムエーテル類をあげる事ができる。

スルフィン酸塩類：還元的に活性ラジカルを生成しうる。具体的は、アリールスルフィン酸ナトリウム等をあげる事ができる。

【0104】(c) ラジカルと反応し高活性ラジカルに変換、もしくは連鎖移動剤として作用する化合物：例えば、分子内にSH、PH、SiH、GeHを有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカル種に水素供与して、ラジカルを生成するか、もしくは、酸化された後、脱プロトンする事によりラジカルを生成しうる。具体的には、例えば、2-メルカプトベンズイミダゾール類等があげられる。これらの共増感剤のより具体的な例は、例えば、特開昭9-236913中に、感度向上を目的とした添加剤として、多く記載されている。以下に、その一部を例示するが、本発明はこれらに限定されるものはない。

【0105】

【化24】



ン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-*t*-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、*t*-ブチルカテコール、ベンゾキノ、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の重量に対して約0.01重量%~約5重量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.5重量%~



約10重量%が好ましい。

【0108】(E3)着色剤等

さらに、感光層の着色を目的として染料もしくは顔料を添加してもよい。これにより、印刷版としての、製版後の視認性や、画像濃度測定機適性といったいわゆる検版性を向上させる事ができる。着色剤としては、多くの染料は光重合系感光層の感度の低下を生じるので、着色剤としては、特に顔料の使用が好ましい。具体例としては例えばフタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ系染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料などの染料がある。染料および顔料の添加量は全組成物の約0.5重量%～約5重量%が好ましい。

【0109】(E4)その他の添加剤

さらに、硬化皮膜の物性を改良するために無機充填剤や、その他可塑剤、感光層表面のインク着肉性を向上させる感脂化剤等の公知の添加剤を加えてもよい。

【0110】可塑剤としては例えばジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等があり、結合剤を使用した場合、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物と結合剤との合計重量に対し10重量%以下添加することができる。また、後述する膜強度(耐刷性)向上を目的とした、現像後の加熱・露光の効果を強化するための、UV開始剤や、熱架橋剤等の添加もできる。

【0111】本発明の光重合性組成物を支持体上に塗布する際には種々の有機溶剤に溶かして使用に供される。ここで使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、乳酸メチル、乳

酸エチルなどがある。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。そして、塗布溶液中の固形分の濃度は、2～50重量%が適当である。

【0112】感光層の支持体被覆量は、主に、感光層の感度、現像性、露光膜の強度・耐刷性に影響しうるもので、用途に応じ適宜選択することが望ましい。被覆量が少なすぎる場合には、耐刷性が十分でなくなる。一方多すぎる場合には、感度が下がり、露光に時間がかかる上、現像処理にもより長い時間を要するため好ましくない。本発明の主要な目的である走査露光用平版印刷版としては、その被覆量は乾燥後の重量で約0.1g/m<sup>2</sup>～約10g/m<sup>2</sup>の範囲が適当である。より好ましくは0.5～5g/m<sup>2</sup>である。

【0113】「(F)保護層」本発明の望ましい様態である、走査露光用平版印刷版においては、通常、露光を大気中で行うため、光重合性組成物の層の上に、さらに、保護層を設ける事が好ましい。保護層は、感光層中で露光により生じる画像形成反応を阻害する大気中に存在する酸素や塩基性物質等の低分子化合物の感光層への混入を防止し、大気中での露光を可能とする。従って、このような保護層に望まれる特性は、酸素等の低分子化合物の透過性が低いことであり、さらに、露光に用いる光の透過は実質阻害せず、感光層との密着性に優れ、かつ、露光後の現像工程で容易に除去できる事が望ましい。この様な、保護層に関する工夫が従来よりなされており、米国特許第3,458,311号、特開昭55-49729号に詳しく記載されている。保護層に使用できる材料としては例えば、比較的、結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いる事がよく、具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸などのような水溶性ポリマーが知られているが、これらの内、ポリビニルアルコールを主成分として用いる事が、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的にもっとも良好な結果を与える。保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル、およびアセタールで置換されていても良い。また、同様に一部が他の共重合成分を有していても良い。ポリビニルアルコールの具体例としては71～100%加水分解され、分子量が300から2400の範囲のものをあげる事ができる。具体的には、株式会社クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CS T、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-61

3、L-8等があげられる。

【0114】保護層の成分(PVAの選択、添加剤の使用)、塗布量等は、酸素遮断性・現像除去性の他、カブリ性や密着性・耐傷性を考慮して選択される。一般には使用するPVAの加水分解率が高い程(保護層中の未置換ビニルアルコール単位含率が高い程)、膜厚が厚い程酸素遮断性が高くなり、感度の点で有利である。しかしながら、極端に酸素遮断性を高めると、製造時・生保存時に不要な重合反応が生じたり、また画像露光時に、不要なカブリ、画線の太りが生じたりという問題を生じる。また、画像部との密着性や、耐傷性も版の取り扱い上極めて重要である。即ち、水溶性ポリマーからなる親水性の層を親油性の重合層に積層すると、接着力不足による膜剥離が発生しやすく、剥離部分が酸素の重合阻害により膜硬化不良などの欠陥を引き起こす。これに対し、これら2層間の接着性を改善すべく種々の提案がなされている。たとえば米国特許第292,501号、米国特許第44,563号には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルジョンまたは水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体などを20~60重量%混合し、重合層の上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明における保護層に対しては、これらの公知の技術をいずれも適用することができる。このような保護層の塗布方法については、例えば米国特許第3,458,311号、特開昭55-49729号に詳しく記載されている。

【0115】その他、本発明の平版印刷版原版の製版プロセスとしては、必要に応じ、露光前、露光中、露光から現像までの間に、全面を加熱しても良い。この様な加熱により、感光層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上、や、感度の安定化といった利点が生じ得る。さらに、画像強度・耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱もしくは、全面露光を行う事も有効である。通常現像前の加熱は150℃以下の穏和な条件で行う事が好ましい。温度が高すぎると、非画像部迄がかぶってしまう等の問題を生じる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用する。通常は200~500℃の範囲である。温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じる。

【0116】本発明による走査露光平版印刷版の露光方法は、公知の方法を制限なく用いる事ができる。望ましい、光源の波長は350nmから650nmであり、具体的にはレーザ各種の光源が好適である。露光機構は、内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式等の何れでも良い。また、本発明の感光層成分は、高い水溶性のものを使用する事で、中性の水や弱アルカリ水に可溶とすることもできるが、この様な構成の平版印刷版は印刷機上に装填後、機上で露光-現像といった方式

を行う事もできる。

【0117】また、本発明による光重合性組成物に対するその他の露光光線としては、超高圧、高圧、中圧、低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、可視および紫外の各種レーザーランプ、蛍光灯、タングステン灯、太陽光等も使用できる。

【0118】本発明の平版印刷版は、露光された後、現像処理される。かかる現像処理に使用される現像液としては、pH12以下のアルカリ水溶液が特に好ましく、より好ましくはアニオン系界面活性剤を含有するpH8~11のアルカリ水溶液が使用される。例えば、第三リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第二リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムなどの無機アルカリ剤が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは2種以上を組み合わせ用いられる。

【0119】また本発明においては現像液中にアニオン界面活性剤1~20wt%加えるが、より好ましくは、3~10wt%で使用される。少なすぎると現像性が悪化し、多すぎると画像の耐摩耗性などの強度が劣化するなどの弊害が出る。アニオン界面活性剤としては例えばラウリルアルコールサルフェートのナトリウム塩、ラウリルアルコールサルフェートのアンモニウム塩、オクチルアルコールサルフェートのナトリウム塩、例えばイソプロピルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、イソブチルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、ポリオキシエチレングリコールモノナフチルエーテル硫酸エステルナトリウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、メタニトロベンゼンスルホン酸のナトリウム塩などのようなアルキルアールスルホン酸塩、第2ナトリウムアルキルサルフェートなどの炭素数8~22の高級アルコール硫酸エステル類、セチルアルコールリン酸エステル塩類、たとえば $C_{17}H_{35}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$ などのようなアルキルアミドのスルホン酸塩類、例えばナトリウムスルホコハク酸ジオクチルエステル、ナトリウムスルホコハク酸ジヘキシルエステルなどの二塩基性脂肪族エステルのスルホン酸塩類

などが含まれる。

【0120】必要に応じてベンジルアルコール等の水と混合するような有機溶媒を現像液に加えてもよい。有機溶媒としては、水に対する溶解度が約10重量%以下のものが適しており、好ましくは5重量%以下のものから選ばれる。たとえば1-フェニルエタノール、2-フェニルエタノール、3-フェニルプロパノール、1, 4-フェニルブタノール、2, 2-フェニルブタノール、1, 2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、o-メトキシベンジルアルコール、m-メトキシベンジルアルコール、p-メトキシベンジルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール及び3-メチルシクロヘキサノール等を挙げることができる。有機溶媒の含有量は、使用時の現像液の総重量に対して1~5重量%が好適である。その使用量は界面活性剤の使用量と密接な関係があり、有機溶媒の量が増すにつれ、アニオン界面活性剤の量は増加させることが好ましい。これはアニオン界面活性剤の量が少ない状態で、有機溶媒の量を多く用いると有機溶媒が溶解せず、従って良好な現像性の確保が期待できなくなるからである。

【0121】また、さらに必要に応じ、消泡剤及び硬水軟化剤のような添加剤を含有させることもできる。硬水軟化剤としては、例えば、 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_4\text{P}$  ( $\text{NaO}_3\text{P}$ )  $\text{PO}_3\text{Na}_2$ 、カルゴン

(ポリメタリン酸ナトリウム)などのポリリン酸塩、例えばエチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、ナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1, 2-ジアミノシクロヘキサントラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1, 3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのようなアミノポリカルボン酸類の他2-ホスホノブタントリカルボン酸-1, 2, 4, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000

(メチレンホスホン酸)、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのような有機ホスホン酸類を挙げることができる。このような硬水軟化剤の最適量は使用される硬水の硬度およびその使用量に応じて変化するが、一般的には、使用時の現像液中に0.01~5重量%、より好ましくは0.01~0.5重量%の範囲で含有させられ

る。

【0122】更に、自動現像機を用いて、該平版印刷版を現像する場合には、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液または新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。この場合米国特許第4, 882, 246号に記載されている方法で補充することが好ましい。このようにして現像処理された平版印刷版は特開昭54-8002号、同55-115045号、同59-58431号等の各公報に記載されているように、水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体等を含む不感脂化液で後処理される。本発明の平版印刷版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせる用いることができる。このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。印刷時、版上の汚れ除去のため使用するプレートクリーナーとしては、従来より知られているPS版用プレートクリーナーが使用され、例えば、CL-1, CL-2, CP, CN-4, CN, CG-1, PC-1, SR, IC (富士写真フイルム株式会社製)等が挙げられる。

【0123】

【実施例】以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0124】(実施例1~6、比較例1~5)以下の手順で平版印刷版を作製し、印刷性能を評価した。結果を表1に示す。

「支持体の前処理」厚さ0.3mmの材質1Sのアルミニウム板を8号ナイロンブラシと800メッシュのパミストンの水懸濁液を用い、その表面を砂目だてした後。よく水で洗浄した。10重量%水酸化ナトリウムに70℃で60秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後20重量%硝酸で中和洗浄し、次いで水洗した。これを $V_A=12.7V$ の条件で、正弦波の交番波形電流を用いて1重量%硝酸水溶液中で300クーロン/ $\text{dm}^2$ の陽極時電気で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ、0.45 $\mu\text{m}$  (JIS B0601によるRa表示)であった。

【0125】「支持体表面の親水化処理」上記の支持体を、3号ケイ酸ソーダ( $\text{SiO}_2=28\sim30\%$ 、 $\text{Na}_2\text{O}=9\sim10\%$ 、 $\text{Fe}=0.02\%$ 以下)の2.5重量%、 $\text{pH}=11.2$ 、70℃の水溶液に13秒浸漬し、続いて水洗した。表面の蛍光X線分析により求めた、Si元素量から、表面シリケート量は10 $\text{mg}/\text{m}^2$ と求められた。

【0126】「中間層の塗設」上記の親水化支持体表面上に、リン酸系化合物の塗布量が10 $\text{mg}\sim35\text{mg}/\text{m}^2$ となるように、下記の(A)または(B)の組成の塗布液を調製し、ホイラーにて180rpmの条件で塗布、80℃で30秒間乾燥させた。

53

54

## (中間層塗布液A)

リン酸系化合物 (表1中に記載の化合物)

0.07g~1.4g

メタノール

200g

## (中間層塗布液B)

リン酸系化合物 (表1中に記載の化合物)

0.07g~1.4g

メタノール

100g

水

100g

【0127】「感光層の塗設」上記中間層を設けた支持\*10

(感光液)

付加重合性化合物 (表1中に記載の化合物) 1.5g

バインダーポリマー (表1中に記載の化合物) 2.0g

増感色素 (表1中に記載の化合物) 0.2g

光開始剤 (表1中に記載の化合物) 0.4g

共増感剤 (表1中に記載の化合物) 0.4g

着色顔料分散物 2.0g

顔料分散物の組成

Pigment Blue 15:6 15重量部

アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 10重量部

(共重合モル比83/17)熱重合

シクロヘキサノン 15重量部

メトキシプロピルアセテート 20重量部

プロピレングリコールモノメチルエーテル 40重量部

熱重合禁止剤 (N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩)

0.01g

界面活性剤 (大日本インキ化学工業(株)製、メガファックF-177)

0.02g

メチルエチルケトン

20.0g

プロピレングリコールモノメチルエーテル

20.0g

【0128】「保護層の塗設」この感光層上にポリビニルアルコール(ケン化度98モル%、重合度550)の3重量%の水溶液を乾燥塗布重量が2g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、100℃で2分間乾燥した。

【0129】「平版印刷版原版の露光」上記のようにして得られた平版印刷版原版をFD-YAG(532nm)レーザ露光機(ハイデルベルグ社製プレートセッター:ゲーテンベルグ)を用い、版面露光エネルギー密度200μJ/cm<sup>2</sup>となる様に露光パワーを調節し、ベタ画像露光および、2540dpi、175線/インチ、1%刻みで1から99%となる網点画像露光、を行った。

【0130】「現像/製版」富士写真フイルム(株)製自動現像機LP-850に所定の現像液と富士写真フイルム(株)製フィニッシャーFP-2Wをそれぞれ仕込み現像液温度30℃、現像時間18秒の条件で露光済みの版を、現像/製版し、平版印刷版を得た。

【0131】「耐刷性試験」印刷機としてローランド社

\*体上に、下記組成の感光液を調製し、塗布量が1.0~2.0g/m<sup>2</sup>になるように、ホイラーで塗布し、100℃で1分間乾燥させた。

製R201を使用し、インキとして大日本インキ社製GEOS-G(N)を使用した。ベタ画像部の印刷物を観察し、画像がかすれはじめた枚数によって耐刷性を調べた。数字が多きほど耐刷性良い。

【0132】「網点耐刷性強制試験」印刷機としてローランド社製R201を使用し、インキとして大日本インキ社製GEOS-G(N)を使用した。印刷開始から5000枚目に富士写真フイルム(株)製PSプレートクリーナーCL-2を印刷用スポンジにしみこませ、網点部を拭き、版面のインキを洗浄した。その後、10,000枚印刷を行い、印刷物における網点の版飛びの有無を目視で観察した。

【0133】「汚れ性試験」印刷機としてローランド社製R201を使用し、インキとして大日本インキ社製GEOS-G(S)を使用した。非画像部(未露光部)の印刷物を観察し、汚れ性を評価した。

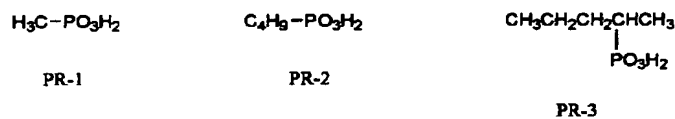
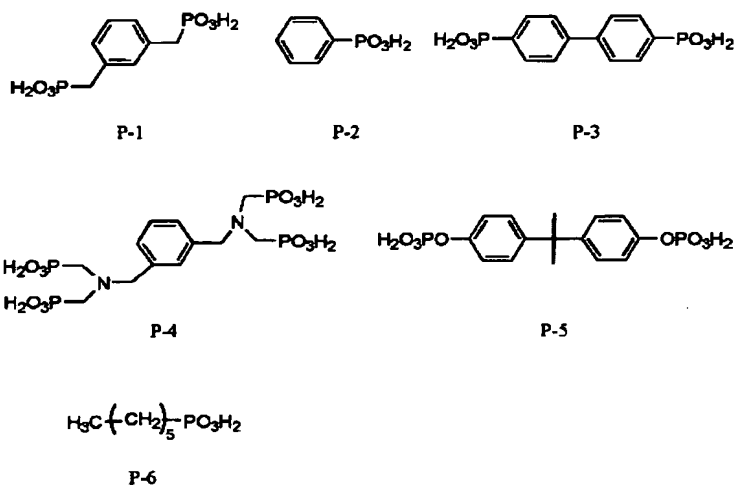
【0134】

【表1】

表1

No	中間層		感光層				現像液組成	印刷性能				
	素材	塗布量 (mg/㎡)	付加重合 性化合物	バインダー ポリマー	光開始剤	共増 感剤		増感 色素	塗布量 (mg/㎡)	画像部 耐刷性(枚)	網点部 耐刷性	非画像部 汚れ性
実施例 1	P-1	A	20	M-1	B-1	I-1	C-1	S-1	1.5	D-1	180,000	良好 極めて
実施例 2	P-2	A	20	M-1	B-1	I-1	C-1	S-1	2	D-1	140,000	良好 極めて
実施例 3	P-3	A	20	M-1	B-1	I-1	C-1	S-1	1.8	D-1	200,000	良好 極めて
実施例 4	P-4	B	20	M-1	B-1	I-1	C-1	S-1	1.2	D-1	120,000	良好 極めて
実施例 5	P-5	A	10	M-1	B-2	I-2	C-2	S-2	1.5	D-2	160,000	良好 極めて
実施例 6	P-6	A	35	M-2	B-3	I-2	C-3	S-2	1.8	D-2	250,000	良好 極めて
比較例 1	無し	—	—	M-1	B-1	I-1	C-1	S-1	1.8	D-1	1,000	良好 版飛び
比較例 2	PR-1	A	20	M-1	B-1	I-1	C-1	S-1	1.8	D-1	1,500	良好 版飛び
比較例 3	PR-2	A	20	M-1	B-1	I-1	C-1	S-1	1.8	D-1	2,000	良好 版飛び
比較例 4	P-2	A	20	M-1	B-1	I-1	C-1	S-1	1.8	DR-1	10,000	良好 汚れのため 評価出 来ず
比較例 5	PR-3	A	20	M-1	B-1	I-1	C-1	S-1	1.8	D-1	2,000	良好 版飛び

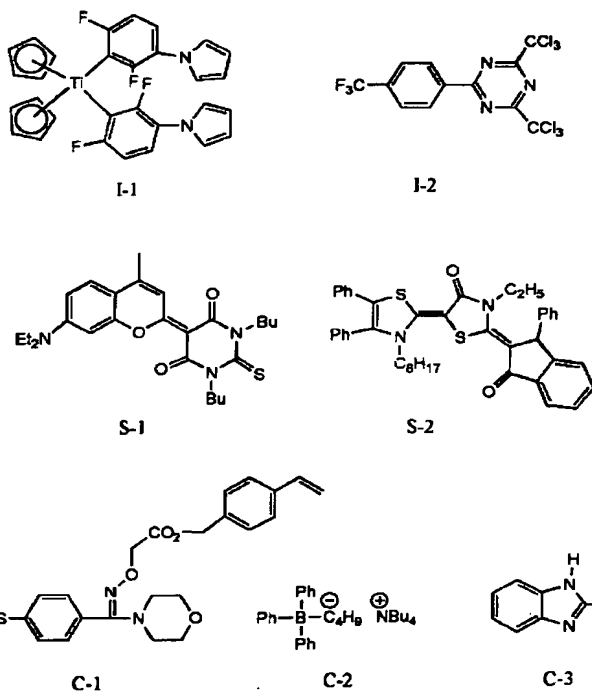
57  
(表 1 中のリン酸系化合物)



【0136】（表1中の付加重合性化合物）  
（M-1）  
ペンタエルスリトールテトラアクリレート  
（新中村化学工業（株）製；NKエステルA-TMM  
T）  
【0137】（M-2）

\* グリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシア  
ネートウレタンプレポリマー  
(共栄社化学(株)製; UA101H)  
【0138】  
【化26】

(表 1 中の開始剤用素材)



【0139】(表1中のバインダーポリマー)  
(B-1)

アリルメタクリレート/メタクリル酸/N-イソプロピル  
アクリルアミド(共重合モル比67/13/20)  
NaOH滴定により求めた実測酸価1.15meq/g  
GPC測定より求めた重量平均分子量13万

【0140】(B-2)

アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体(共重合  
モル比83/17)

NaOH滴定により求めた実測酸価1.55meq/g  
GPC測定より求めた重量平均分子量12.5万

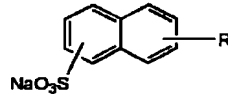
【0141】(B-3)

下記ジイソシアネートとジオールの縮重合物であるポリ  
ウレタン樹脂

4,4'-ジフェニルメタンジイソイソシネート(MD  
I)

ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)

ポリプロピレンジイリコール、重量平均分子量1000\*



(式1)

\* (PPG1000)

2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオニックアシ  
ッド(DMPA)

共重合モル比(MDI/HMDI/PPG1000/D  
MPA)40/10/15/35

NaOH滴定により求めた実測酸価1.05meq/g

GPC測定より求めた重量平均分子量4.5万

【0142】(表1中の現像液)

(D-1)

10 下記組成からなるpH10の水溶液

モノエタノールアミン 0.1 重量部

トリエタノールアミン 1.5 重量部

下記式1の化合物 4.0 重量部

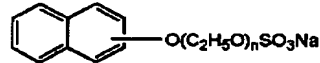
下記式2の化合物 2.5 重量部

下記式3の化合物 0.2 重量部

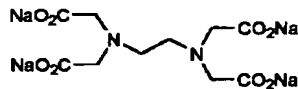
水 91.7 重量部

【0143】

【化27】



(式2)



(式3)

【0144】(D-2)

下記組成からなるpH10の水溶液

炭酸水素ナトリウム 1.2 重量部

炭酸ナトリウム 0.8 重量部

上記式1の化合物 3.0 重量部

上記式2の化合物 2.0 重量部

上記式3の化合物 0.2 重量部

水 92.8 重量部

【0145】(DR-1)

下記組成からなるpH13の水溶液

1Kケイ酸カリウム 3.0 重量部

水酸化カリウム 1.5 重量部

30 前記式3の化合物 0.2 重量部

水 95.3 重量部

【0146】表1から明らかなように、炭素数6以上の  
リン酸系化合物を含有する中間層を設けた平版印刷版原  
版は、特にpH12以下の現像液を用いて製版した場合  
に非常にすぐれた耐刷性と汚れ性をあたえる。

【0147】(実施例7,8、比較例6,7)実施例1  
から6と同様に表2にしめす平版印刷版に関し性能を評  
価した。

【0148】

40 【表2】

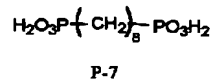
表2

No	素材	中間層		付加重合性化合物	バインダーポリマー	感光層			塗布量 (mg/m <sup>2</sup> )	現像液組成	印刷性能		
		塗布液組成	塗布量 (mg/m <sup>2</sup> )			光開始剤	共増感剤	増感色素			画像部耐刷性(枚)	網点部耐刷性	非画像部汚れ性
実施例7	P-1	A	20	M-1	B-4	I-1	C-1	S-1	2.5	DR-1	50,000	良好	良好
実施例8	P-3	A	20	M-1	B-4	I-1	C-1	S-1	2.5	DR-1	70,000	良好	良好
比較例6	P-2	A	20	M-1	B-4	I-1	C-1	S-1	2.5	DR-1	3,000	版飛び	良好
比較例7	P-7	A	20	M-1	B-4	I-1	C-1	S-1	2.5	DR-1	5,000	版飛び	良好

【0149】

【化28】

(表2中のリン酸系化合物)



【0150】(表2中のバインダーポリマー)

(B-4)

アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体(共重合 20  
モル比80/20)

表3

\* NaOH滴定により求めた実測酸価1.75 meq/g

GPC測定より求めた重量平均分子量4.5万

【0151】表2から明らかなように、芳香族環構造を有し、かつ、分子中に2個以上のホスホノ基を有するリン酸系化合物を中間層として用いた場合には、pH13以上の現像液を用いる場合においても、明らかに比較例に対し優れた耐刷性が得られる。

【0152】(実施例9~18)実施例1から6と同様に表3に示す平版印刷版に関し性能を評価した。

【0153】

【表3】

No	素材	中間層		付加重合性化合物	バインダーポリマー	感光層			塗布量 (mg/m <sup>2</sup> )	現像液組成	印刷性能		
		塗布液組成	塗布量 (mg/m <sup>2</sup> )			光開始剤	共増感剤	増感色素			画像部耐刷性(枚)	網点部耐刷性	非画像部汚れ性
実施例9	P-8	A	10	M-1	B-1	I-1	C-1	S-1	1.8	D-1	180,000	良好	極めて良好
実施例10	P-9	A	20	M-2	B-1	I-1	C-1	S-1	2	D-1	200,000	良好	極めて良好
実施例11	P-10	A	40	M-2	B-1	I-1	C-3	S-1	1.8	D-2	160,000	良好	極めて良好
実施例12	P-11	A	4	M-2	B-1	I-1	C-3	S-1	1.2	D-1	120,000	良好	極めて良好
実施例13	P-12	A	100	M-2	B-1	I-2	C-2	S-2	1.5	D-2	200,000	良好	良好
実施例14	P-13	A	35	M-2	B-1	I-2	C-3	S-2	1.8	D-2	180,000	良好	極めて良好
実施例15	P-14	A	30	M-1	B-1	I-1	C-1	S-1	1.5	D-1	110,000	良好	良好
実施例16	P-15	A	20	M-1	B-1	I-1	C-1	S-1	1.8	D-2	100,500	良好	良好
実施例17	P-16	A	20	M-1	B-1	I-1	C-1	S-1	1.4	D-2	120,000	良好	良好
実施例18	P-17	A	100	M-2	B-1	I-1	C-1	S-1	2.5	D-2	250,000	良好	良好

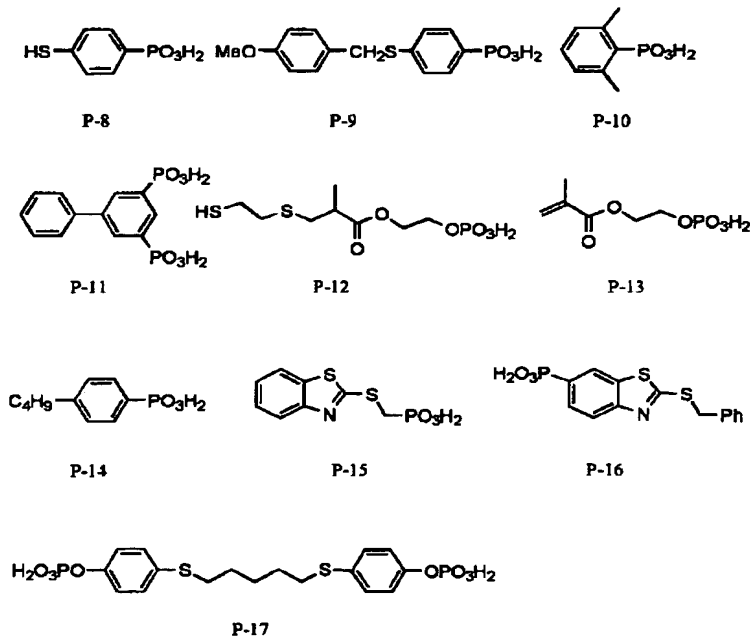
【0154】

【化29】



63  
(表 3 中のリン酸系化合物)

64



【0155】表3から明らかなように、本発明による平版印刷版は優れた耐刷性と汚れ性を両立している。

【0156】

【発明の効果】以上説明したように、本発明者によれば、耐刷性と汚れ性に極めて優れ、かつ低pHの現像液\*

\*を用いることができる平版印刷版用原版およびこれを用いた平版印刷版の製版方法が得られる。また、本発明による平版印刷版原版はレーザ光による走査露光に十分な実用感度を有している。

フロントページの続き

(72)発明者 長瀬 博幸  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA14 AB03 AC08 AD01  
BC13 BC31 CA00 DA14 DA36  
FA10 FA17  
2H096 AA06 BA05 CA03 EA23 GA08  
GA13  
2H114 AA04 AA14 AA22 AA23 AA27  
AA28 BA02 DA04 DA08 DA13  
DA25 DA26 DA73 EA01 EA03  
GA03 GA09 GA34 GA38